

SÉRIE A. N° 1488

N° D'ORDRE :

2.354

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES

PAR

M. Cyrille RADEFF

1^{re} THÈSE — L'ACTIVITÉ DE QUELQUES CORPS MINÉRAUX LORS
DE LA DISTILLATION DE LA HOUILLE A BASSE
TEMPÉRATURE.

2^e THÈSE — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le *14* juillet 1934, devant la Commission d'Examen

MM. V. AUGER..... *Président.*

GAULT
E. DARMOIS..... } *Examineurs.*

PARIS

LA REVUE PÉTROLIFÈRE

23, RUE DE CONSTANTINOPLE (VIII^e).

THESIS

IN THE FACULTY OF SCIENCES
OF THE UNIVERSITY OF PARIS

BY M. J. L. L.

IN THE FACULTY OF SCIENCES

THESE
PRESENTÉE
PAR
M. J. L. L.

POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR EN SCIENCES

LE 10 MARS 1900

1



Digitized by the Internet Archive
in 2026

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES

PAR

M. Cyrille RADEFF

1^{re} THÈSE — L'ACTIVITÉ DE QUELQUES CORPS MINÉRAUX LORS
DE LA DISTILLATION DE LA HOUILLE A BASSE
TEMPÉRATURE.

2^e THÈSE — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le juillet 1934, devant la Commission d'Examen

MM. V. AUGER..... *Président.*

GAULT
E. DARMOIS..... } *Examineurs.*

PARIS

LA REVUE PÉTROLIFÈRE

23, RUE DE CONSTANTINOPLE (VIII^e).

FACULTÉ des SCIENCES de l'UNIVERSITÉ de PARIS

MM.

Doyen honoraire..... M. MOLLIARD.

Doyen C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du globe.

<i>Professeurs honoraires</i> ..	{	H. LE CHATELIER.	Léon BRILLOUIN.
		H. LEBESGUE.	GOURSAT.
		A. FERNBACH.	WALLERANT.
		A. LEDUC.	GUILLET.
		Emile PICARD.	PECHARD.
		Rémy PERRIER.	FREUNDLER.

PROFESSEURS

P. JANET..... T Electrotechnique générale.	E. DARMOIS..... Physique.
G. BERTRAND..... T Chimie biologique.	A. DEBIERNE..... Radioactivité.
M ^{me} P. CURIE..... T Physique générale.	A. DUFOUR..... T Physique (P. C. N.).
M. CAULLÉRY..... T Zoologie (Evolution des êtres organisés).	L. DUNOYER..... Optique appliquée.
G. URBAIN..... T Chimie générale.	A. GUILLIERMOND. T Botanique (P. C. N.).
Emile BOREL..... T Calcul des probabilités et Physique mathém.	M. JAVILLIER..... Chimie biologique.
L. MARCHIS..... T Aviation.	L. JOLEAUD..... Paléontologie.
Jean PERRIN..... T Chimie physique.	ROBERT-LÉVY..... Zoologie.
H. ABRAHAM..... T Physique.	H. MOUTON..... Chimie physique.
E. CARTAN..... T Géométrie supérieure.	F. PICARD..... Zoologie (Evolution des êtres organisés).
M. MOLLIARD..... T Physiologie végétale.	Henri VILLAT... T Mécanique des fluides et applications.
L. LAPICQUE..... T Physiologie générale.	Ch. JACOB..... T Géologie.
E. VESSIOT..... T Théorie des fonctions et théorie des transformations.	P. PASCAL..... T Chimie minérale.
A. COTTON..... T Physique.	M. FRÉCHET..... T Calcul des probabilités et Physique mathém.
J. DRACH..... T Analyse supérieure.	E. ESCLANGON... T Astronomie.
Charles FABRY.. T Physique.	M ^{me} RAMART-LUCAS.. Chimie organique.
Charles PÉREZ... T Zoologie.	H. BÉGHIN..... T Mécanique physique et expérimentale.
Léon BERTRAND.. T Géologie structurale et géologie appliquée.	FOCH Mécanique expérimentale des fluides.
E. BLAISE..... T Chimie organique.	PAUTHENIER..... Physique (P. C. N.).
R. LESPIEAU..... T Théories chimiques.	DE BROGLIE..... T Théories physiques.
P. PORTIER..... T Physiologie comparée.	CHRÉTIEN..... Optique appliquée.
E. RABAUD..... T Biologie expérimentale.	P. JOB..... Chimie générale.
P.-A. DANGEARD.. T Botanique.	LABROUSTE..... Physique du Globe.
V. AUGER..... T Chimie appliquée.	PRENANT..... Zoologie.
M. GUICHARD..... Chimie minérale.	VILLEY Mécanique physique et expérimentale.
Paul MONTEL... T Mécanique rationnelle.	BOHN Zoologie (P. C. N.).
P. WINTREBERT.. T Anatomie et histologie comparées.	COMBES Sciences navelles (P. C. N.).
L. BLARINGHEM... T Botanique.	GARNIER Mécanique rationnelle.
O. DUBOSQ..... T Biologie maritime.	PÉRÉS Mécanique des fluides.
G. JULIA..... T Mécanique analytique.	HACKSPILL..... Chimie (P. C. N.).
A. MAUGUIN..... T Minéralogie.	LAUGIER..... Physiologie générale.
CH. MICHEL-LÉVY.. T Pétrographie.	TOUSSAINT..... Technique Aéronautique.
H. BÉNARD..... T Mécanique expérimentale des fluides.	M. CURIE..... Physique (P. C. N.).
A. DENJOY..... T Calcul différentiel et calcul intégral.	G. RIBAUD..... T Hautes températures.
L. LUTAUD..... T Géographie physique et géologie dynamique.	CHAZY Mathématiques.
Eugène BLOCH... T Physique théorique et physique céleste.	GAULT Chimie (P. C. N.).
G. BRUHAT..... Physique.	CROZE Physique.
	DUPONT Chimie (P. C. N.).
	LANQUINE Géologie.

Secrétaire A. PACAUD.
Secrétaire honoraire..... D. TOMBECK.

A M. V. AUGER

Professeur à la Faculté des Sciences de Paris.

Hommages respectueux.

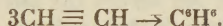


INTRODUCTION

La chimie de la houille a fait pendant ces vingt dernières années des progrès considérables.

L'étude des goudrons primaires et des extraits pyridiques de la houille permet aux chercheurs d'envisager sous un jour nouveau la question de l'origine des composants du goudron ordinaire et la constitution de la houille elle-même.

Suivant la théorie de M. Berthelot, les composés cycliques de la série benzénique que l'on trouve dans le goudron ordinaire proviendraient de la polymérisation des carbures non saturés qui se forment lors de la pyrogénéation de la houille



Or, il est difficile, selon nos connaissances actuelles, d'admettre que cette polymérisation à lieu à 350°-500°, température à laquelle on obtient les goudrons primaires.

Comme nous le verrons plus loin, si les goudrons primaires sont pauvres en composés cycliques neutres, surtout en benzène, ils sont extrêmement riches en phénols.

Pour expliquer ce phénomène il faut admettre que les réactions qui se produisent pendant la pyrogénéation de la houille suivent le chemin opposé à celui conçu par M. Berthelot.

Il est très vraisemblable que les constituants cycliques neutres du goudron ordinaire appartenant à la série benzénique proviennent de la déshydratation d'une partie des

phénols (9). Ce n'est qu'après leur formation que les composés de la série naphthalinique, anthracénique, etc. prennent naissance en tant que produits de deshydrogénation du benzène.

Cependant, tout en donnant une explication de l'origine du benzène, cette hypothèse semble plutôt déplacer le problème que le résoudre.

D'où viennent les phénols?

Russig (29), en se basant sur l'observation de Kraemer et de Spilker (29) selon laquelle le p-coumarone commence à se décomposer vers 300° en donnant 17 % de phénol et 51 % de coumarone, a supposé que les phénols provenaient de la décomposition de coumarones polymérisés contenus dans la houille.

Or, Jones et Wheeler ont trouvé des phénols dans le goudron obtenu lors de la distillation de la houille à 325°, mais n'ont pas trouvé de coumarone (38).

On sait que la composition du goudron obtenu à basse température est différente de celle du goudron ordinaire; le goudron de basse température ne contient pas beaucoup de composés aromatiques neutres : benzène, naphthalène, anthracène; par contre, il contient des composés aliphatiques et des phénols en proportion beaucoup plus considérable.

Dans le goudron primaire obtenu sous un vide de 15-18 mm., Pictet et ses élèves (3) ont trouvé des carbures appartenant au groupe hydrocyclique : C^9H^{18} , $C^{10}H^{20}$, $C^{11}H^{22}$, $C^{12}H^{24}$, $C^{13}H^{26}$, $C^{14}H^{28}$, ainsi que des alcools appartenant au même groupe.

Krolpfeifer et Seebaum (4) ont trouvé dans la fraction bouillant au-dessous de 70° au moins trente carbures saturés ou non saturés parmi lesquels le pentane, le méthyle pentane, l'hexane, le cyclopentadiène, etc.

Dans la fraction entre 200 et 230°, Wassgerber (4) a trouvé des composés non saturés homologues du coumarone et de l'indène.

Brükner (4) a isolé du goudron primaire treize phénols différents parmi lesquels m. p. éthylphénol, diméthyl-oxybenzol, 1, 2, 4-triméthyl-6-oxybenzol, 1, 2, 4, 5-tétraméthyl-3-oxybenzol, etc.

A. Mailhe (1) a isolé dans la fraction 120° à 140° du toluène, du xylène, etc. L'étude de la composition du goudron primaire nous permet de mieux suivre la controverse concernant la constitution de la houille. En effet, la question de la composition de la houille, malgré les nombreux travaux qui s'en occupent depuis vingt ans reste encore assez obscure. Les chercheurs sont d'accord sur l'origine végétale de la houille, mais les opinions diffèrent quant à sa composition. On se demande si les constituants du goudron primaire préexistent dans la houille ou s'ils sont produits par sa décomposition pendant la distillation pyrogénée.

Selon Pictet (3) et ses collaborateurs, les constituants du goudron primaire préexistent dans la houille. Ils admettent que la houille représente une substance imbibée de carbures dont la constitution se rapproche de celle du pétrole du Caucase; selon les mêmes auteurs, les phénols que l'on trouve en quantité considérable dans le goudron primaire ne préexistent pas dans la houille, mais dérivent des alcools hydrocycliques, soit par suite du contact de l'air, soit en tant que produits de leur déshydrogénation. Nous verrons plus tard que cette manière de voir n'a pas été confirmée par les travaux d'autres chercheurs.

Stope et Wheeler (5) ont réussi à séparer, par des moyens purement physiques, différents éléments de la houille, qu'ils dénomment : durain, fusain, clairain, vitrain.

Les travaux de Lessing (6), de F. V. Tideswell et R. Wheeler (7), de W. Francis et R. V. Wheeler (8), démontrent que ces constituants de la houille ne contiennent pas la même quantité de cendre, ne donnent pas la même quantité de goudron et de gaz, n'ont pas la même réactivité à l'égard de l'oxygène, ne donnent pas la même quantité de matière soluble dans KOH alcoolique chaude, n'ont pas le même indice d'I, et qu'enfin leur extrait pyridique ne contient pas le même pourcentage de dérivés α , β , γ .

Fr. Fischer et Schrader (9) supposent que la cellulose a dû subir la destruction biologique très peu de temps après la mort de la substance végétale et que la houille est composée essentiellement des dérivés de la lignine, laquelle ne subit pas cette destruction biologique; elle reste avec la

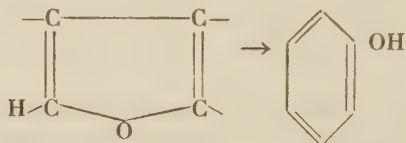
cire après la destruction de la cellulose et forme les acides humiques, solubles dans les alcalis, lesquels par oxydation ou polymérisation, donnent naissance à des matières contenues dans l'humus; celles-ci par carbonisation, produisent la lignite et la houille (10).

Marcusson-(11), contrairement à ce qu'affirme Fr. Fischer, croit que la cellulose donne par hydrolyse du levulose, puis de l'acide levulosique, de l'oxyméthyl furfurol et, à partir de ce dernier, des acides humiques à noyau péricidifurfurique.

Willstätter (12) voit dans la lignine et la cellulose de bois, les deux composants d'où est dérivée la houille.

F. V. Tideswell et R. V. Wheeler (13) considèrent que les substances humiques peuvent provenir des composés hydratés du carbone.

D. F. Jones et R. V. Wheeler (14) ont trouvé que les dérivés γ provenant de l'extrait pyridique de la houille sont constitués de composés résiniques. Le goudron obtenu par leur distillation aux environs de 450° ne contient pas de phénols. Par la distillation des dérivés cellulosiques α , β , on obtient un goudron qui contient une grande quantité de phénols. D'après ces auteurs, les phénols proviennent de la transformation du groupe furfurane :



Cockram et Wheeler (15) ont trouvé des phénols dans l'extrait γ . Contrairement aux travaux de Pictet et de ses collaborateurs, Jones, Wheeler et Holroyde (16) ont trouvé des phénols dans la fraction qui passe au-dessus de 325° d'un goudron primaire obtenu par la distillation de la houille dans le vide.

Il résulte de ce que nous venons d'exposer que la question de la constitution de la houille est loin d'être définitivement résolue. Nous avons vu que les cendres ne sont pas réparties uniformément dans la houille. Le fusain, le durain, le clarain et le vitrain n'en contiennent pas la même quantité.

Or, l'influence des cendres lors de la pyrogénéation de la houille ne peut pas être négligée, surtout lorsqu'on étudie les goudrons primaires.

La richesse en phénols (environ 30 à 40 %) de ces derniers est un obstacle à leur emploi industriel. Il est difficile de déterminer le rôle exact de chaque constituant des cendres lors de la pyrogénéation, à cause de l'impossibilité où l'on se trouve d'extraire les substances minérales que contient la houille sans modifier sa composition.

Nous avons pensé qu'en ajoutant des substances minérales à la houille cette difficulté pourrait être tournée. Il est très vraisemblable en effet que la présence de substances minérales soit de nature à accentuer l'action des cendres.

Comme, d'autre part, les catalyseurs abaissent la température où se produisent certaines réactions il faut prévoir, dans les conditions de notre expérience, une diminution de la quantité des phénols. Ces derniers se décomposent à haute température sous l'influence de la chaleur, d'où leur teneur moins élevée dans les goudrons ordinaires.

L'examen des produits obtenus nous permettrait de connaître l'influence qu'exerce chaque substance minérale sur le semi-coke, les différents constituants du goudron primaire et le gaz lors de la pyrogénéation.

★
★ ★

Le travail qui nous a été suggéré par M. le Professeur A. Mailhe, avait été à peine ébauché par nous dans les laboratoires de recherches de la Chaire d'études de Combustibles, que l'éminent professeur était soudainement enlevé par la mort à la science chimique. Qu'il nous soit permis de rendre ici un hommage ému à sa mémoire.

Nous tenons également à exprimer nos vifs remerciements à la haute Direction de la *Société du Gaz de Paris*, d'avoir bien voulu mettre à notre disposition ses laboratoires.

Nos recherches ont été grandement facilitées par les conseils éclairés que M. le Professeur Auger nous a prodigués au cours de notre travail. Qu'il trouve ici l'expression de notre vive reconnaissance.

NOTES PRÉLIMINAIRES

Appareil et marche générale de l'expérience

Description de l'appareil. — Nous avons employé pour la distillation un four horizontal en acier; il est bien calorifugé, muni d'un agitateur mû à la main, chauffé à l'aide d'une rampe à gaz.

Il est fermé par deux plaques en acier ajustées aux deux extrémités à l'aide de boulons.

Pour éviter les fuites de gaz, un joint d'amiante est interposé entre chaque plaque et le corps constitué par le four et la chemise calorifugée. La plaque fermant l'ouverture par laquelle on procède au chargement du four est munie de trois orifices où sont ajustés l'agitateur, la canne pyrométrique et le tube destiné à l'introduction de la vapeur d'eau. L'autre plaque est munie d'un seul orifice sur lequel est fixé un réfrigérant en cuivre.

On ajuste à l'extrémité du réfrigérant un collecteur relié à un flacon laveur, une colonne remplie de sciures de bois, une colonne remplie de la matière « Lux », (résidu du traitement de la bauxite, constitué principalement d'oxyde de fer), pour retenir l'hydrogène sulfuré, un tube en U rempli de charbon activé pour désessencier le gaz, un gazomètre.

La vapeur est formée par le chauffage de l'eau dans une petite chaudière.

Expérience. — On broie le charbon; on le passe au moulin à café pour ramener les grains à la grosseur désirée, la même pour toutes les expériences; on prend trois kilos de charbon ainsi pulvérisé et on le soumet à la distillation pyrogénée.

Le chauffage est réglé pour faire monter la température à raison de 2 degrés par minute jusqu'à 300 degrés; puis à raison de 1/2 degré par minute, avec un arrêt de 30 minutes aux environs de 350-360 degrés, lors du dégagement le plus abondant du goudron.

A 150 degrés on fait passer la vapeur d'eau par l'orifice aménagé sur la plaque de fermeture du four. On règle le débit pour faire passer 300 cc. d'eau par heure.

On fait le prélèvement de gaz sur la conduite entre la colonne contenant la matière « Lux » et le tube en U.

On fait l'analyse de gaz dans la burette de Bünte. Pour avoir des résultats comparables, le volume des différents constituants du gaz ainsi que le volume global du gaz obtenu dans toutes les expériences ont été ramenés à 15° et 760 mm. La distinction entre le goudron léger et le goudron lourd est faite suivant que le goudron surnage l'eau ou tombe au fond.

Le goudron obtenu contient de l'eau. Sa déshydratation est pénible. On recommande de le laisser au repos dans l'étuve aux environs de 40-50 degrés et de décanter après. Cette méthode ne permettant pas la déshydratation complète occasionne la perte des produits légers.

Nous avons déshydraté le goudron en le chauffant sous pression réduite : 50-60 millimètres. Les produits légers qui passent avant 100 degrés sont récupérés.

Nous avons pris la densité des différents goudrons sur une fraction qui a été déshydratée avec Na_2SO_4 calciné.

On lave le goudron brut avec de l'acide chlorhydrique dilué pour séparer les bases pyridiques. On sépare les huiles neutres et les phénols par la méthode indiquée par M. Mailhe (1) et Br. Fr...

On traite le goudron dans une ampoule à décanter avec du méthanol à 85° Gay-Lussac ou avec de l'éthanol à 83° Gay-Lussac.

Pour 100 grammes de goudron, on prend environ 175

grammes d'alcool; on agite vigoureusement et on laisse reposer pendant une nuit. L'alcool dissout les phénols.

On décante. L'huile neutre obtenue contient environ 6 % de phénol que l'on sépare par lavage avec NaOH à 10 %.

Après acidulation franche par l'acide chlorhydrique, on extrait les phénols de la solution aqueuse, avec de l'éther (2).

Les phénols et certains éthers sels favorisent la dissolution d'une partie des huiles neutres dans l'alcool. Lorsque l'on chasse ce dernier pour libérer les phénols, on récupère une partie des produits entraînés dans la fraction de tête de l'alcool. Une partie est récupérée en diluant l'alcool avec de l'eau, le reste est perdu.

Le montant des huiles entraînées par l'alcool est d'environ 6 % avec le méthanol et 10 % avec l'éthanol.

Comme nous n'avions pas assez de produit pour faire un fractionnement serré des huiles neutres et prendre les caractéristiques des différentes fractions, nous avons dû nous borner à les séparer en quatre fractions, à savoir : jusqu'à 120°, de 120-160°, de 160-200°, de 200-230°.

Pour avoir des chiffres comparatifs entre les mêmes fractions d'huiles de différentes provenances, nous avons négligé dans nos calculs de pourcentage la fraction qui reste dans le ballon après distillation.

Pour les mêmes raisons, nous avons séparé les phénols en trois fractions en effectuant les calculs comme plus haut.

Pour nous tenir dans le cadre de notre travail, nous n'avons pas fractionné les huiles moyennes, lourdes et les phénols distillant au-dessus de 250°; les chiffres respectifs indiquant la variation du pourcentage de ces parties du goudron obtenu en présence des différents catalyseurs, donnent une indication suffisante pour pouvoir apprécier sommairement l'influence de chaque agent.

On fait le désessenciement du charbon activé dans un appareil spécial à l'aide de la vapeur d'eau surchauffée sous pression de 2 kilos.

On recueille une fraction d'essence sur l'eau de condensation, une deuxième dans un flacon posé *après* un serpentín refroidi avec de la neige carbonique. La fraction gazeuse est recueillie dans un flacon de Duval.

Nous avons pris une molécule-gramme de substance minérale pour un kilo de charbon.

Pour mieux répartir le catalyseur dans le charbon, nous avons dissout dans l'eau distillée les bases, les acides et les sels, avant de faire le mélange.

Les métaux divisés ont été malaxés avec le charbon.

CHAPITRE I

DISTILLATION DU CHARBON JÄGERSFREUDE

Nous avons employé pour nos expériences un charbon provenant de la Sarre : Jägersfreude, noix, lavé.

Son analyse fournit les chiffres suivants :

	%
Humidité	2,25
Matières volatiles.....	33,24
Cendre	3,86
Soufre	1,75
Coke	58,90

Expérience. — On soumet à la distillation pyrogénée, 3 kilos de charbon pulvérisé. Lorsque la température atteint 100°, les premières bulles de gaz passent dans le laveur; elles proviennent de l'air chassé de l'appareil par la vapeur d'eau résultant du séchage du charbon.

Vers 290°, on voit apparaître simultanément les premières traces de goudron et de gaz. La réaction s'amorce subitement et quelques minutes après le goudron se dégage abondamment, tandis que le dégagement gazeux reste faible jusqu'à 360°.

Eau. — L'eau condensée que l'on recueille avant 290° est claire et ne donne aucune réaction indiquant la présence de composés organiques. L'eau de goudron recueillie avant 380° est à peine colorée en brun sale, ne contient pas de matière émulsionnée, légèrement alcaline, ne donne pas la réaction de Schiff; en présence de quelques gouttes d'une solution de FeCl_3 , elle donne une coloration *noire brunâtre*. Son alcalinité devient beaucoup plus prononcée au-dessus de 380° et elle fait rougir le réactif de Schiff. On obtient la même coloration en présence d'une

solution de FeCl^3 . L'eau du laveur donne un précipité noir avec une solution d'acétate de plomb.

Gaz. — Le dégagement gazeux est faible jusqu'à 360° , il augmente ensuite à mesure que la température monte. Le gaz fait noircir le papier d'acétate de plomb et la matière « Lux ».

L'expérience terminée, on a obtenu 311 litres de gaz, soit 103 m^3 66 par tonne de charbon.

Les résultats de l'analyse du gaz prélevé à 355° , 395° , 455° , 495° , sont consignés dans le tableau suivant :

	en c. c. %			
	355°	395°	455°	495°
CO^2	8,4	8,4	7,5	3,7
$\text{C}^n\text{H}^{2n+2}$	8,7	3,0	1,6	0,3
CO	2,4	2,8	2,8	0,9
H	11,3	30,7	56,9	74,2
$\text{C}^n\text{H}^{2n+2}$	69,2	55,1	31,2	20,9

Le gaz prélevé à 355° contient des carbures saturés autres que CH^4 . Lors de la combustion de $\text{C}^n\text{H}^{2n+2}$, on a une augmentation de volume de 8 cc.

En examinant le tableau ci-dessus, on remarque que la quantité de CO^2 , $\text{C}^n\text{H}^{2n+2}$ diminue à mesure que la température monte. Celle de H augmente.

Goudron. — Le fort dégagement de goudron se poursuit régulièrement jusqu'à 370° pour diminuer ensuite. Le goudron lourd passe après 380° .

On recueille 328 gr. 5 de goudron ou 10,95 % dont 51,2 % de goudron léger et 48,8 % de goudron lourd.

Goudron léger D. à $15^\circ = 0,9603$.

Le goudron léger contient :

	%
Huiles neutres.....	69,1
Phénols	30,1
Bases	0,8

Nota. — Pour mieux suivre le rapport entre les différents constituants du gaz aux différentes températures, nous avons éliminé N^2 et O^2 du tableau.

Le fractionnement des huiles neutres a donné les résultats suivants :

	%
Huile légère passant avant 230°.....	38,5
Huile moyenne passant 230°-300°.....	28,7
Huile lourde passant au-dessus de 300°....	32,8

Les produits de tête de l'huile légère d'odeur aliacée, sont très volatils.

Huile légère. — Couleur jaune pâle; D. à 15° = 0,8374; nD. à 15° = 1,4583; Ind. d'I. = 73,02.

La distillation fractionnée de 21 cc. d'huile légère a donné les chiffres suivants :

Tempé- rature	Quantité en cc.	%	D. à 15°	nD. à 15°	Ind. d'Iode	couleur
Début 60°						
60°- 70°	1,0	13,3	0,7474	1,4016	111,4	incolore
70°-120°	2,5					
120°-145°	1,5	17,5	0,7839	1,4411	80,5	jaunâtre
145°-160°	1,8					
160°-180°	1,0					
180°-191°	2,0	32,0	0,8250	1,4633	80,0	jaunâtre
191°-200°	3,0					
200°-210°	2,0					
210°-218°	1,0	37,2	0,8610	1,4815	79,0	jaune pâle
218°-225°	2,0					
225°-230°	2,0					
il reste dans le ballon	1,2					

Huile moyenne. — Couleur jaune, plus prononcée que celle de l'huile légère; à la longue, devient très foncée. D. à 15° = 0,9466; Ind. d'I. = 56.

Huile lourde. — Très visqueuse à la température ordinaire. Elle ramollit aux environs de 30°.

Phénols. — Les phénols distillés ont donné :

	%
Phénols légers avant 250°.....	51,35
Phénols lourds au-dessus de 250°.	48,65

Phénols légers. — Couleur jaune, laissés à la lumière du jour, ils deviennent rubis D. à 15° = 1,0289.

La distillation fractionnée de 16 grammes de phénols légers a donné les résultats ci-dessous :

Tempé- rature	Quantité en gr.	%	D. à 15°	nD. à 15°	Couleur
début 182°					
182°-205°	3,5	24,1	1,0435	1,5416	jaune pâle
205°-225°	6,0	41,4	1,0283	1,5497	jaune pâle
225°-250°	5,0	34,5	1,0203	1,5513	jaune pâle
il reste dans le ballon	1,5				

Lorsqu'on dissout les différentes fractions de phénol dans NaOH à 10 %, on obtient une coloration rouge brique. Cette couleur disparaît avec la neutralisation. On doit supposer que l'on se trouve en présence de dérivés phénoliques qui vivent en présence d'alcalis.

Ce phénomène a été observé pour tous les phénols.

Goudron lourd. — D. à 15° = 1,0231.

Le goudron lourd contient :

	%
Huiles neutres.....	63,2
Phénols	36,1
Bases	0,7

Le fractionnement des huiles neutres a donné les résultats suivants :

	%
Huile légère avant 230°.....	24,61
Huile moyenne 230-300°.....	21,53
Huile lourde au-dessus de 300°...	53,86

Huile légère. — Couleur jaune pâle; D. à 15° = 0,8500; nD. à 15° = 1,4693; Ind. d'I. = 70,2.

Les résultats du fractionnement de 24 cc. d'huile légère sont consignés dans le tableau suivant :

Tempé- rature	Quantité en cc.	%	D. à 15°	nD. à 15°	Ind. d'Iode	Couleur
début 65°						
65°-75°	1,0	13,6	0,7643	1,4106	109,9	incolore
75°-120°	2,0					
120°-140°	1,0					
140°-152°	1,0					
152°-155°	1,0	18,2	0,8080	1,4773	93,7	jaunâtre
155°-160°	1,0					
160°-180°	3,0					
180°-191°	2,0	34,1	0,8552	1,4794	69,4	jaune pâle
191°-200°	2,5					
200°-210°	2,0					
210°-215°	2,0	34,1	0,8901	1,4971	62,4	jaune pâle
215°-225°	2,0					
225°-230°	1,5					
Il reste dans le ballon	2,0					

Huile moyenne. — De couleur jaune, fonce à la longue;
D. à 15° = 0,9655; Ind. d'I. = 54.

Huile lourde. — Visqueuse à la température ordinaire,
ramollit aux environs de 30°.

Phénols. — La distillation des phénols donne les chiffres
ci-dessous :

	%
Phénols légers avant 250°.....	30,71
Phénols lourds au-dessus de 250°.	69,29

Phénols légers. — De couleur jaune, rougissant au con-
tact prolongé de l'air; D. à 15° = 1,0326; nD. à 15° = 1,5025.

Le fractionnement de 25 grammes de phénols légers
donne les résultats suivants :

Tempé- rature	Quantité en gr.	%	D. à 15°	nD. à 15°	couleur
Début 182°					
182°-205°	9,5	39,6	1,0480	1,5436	jaune pâle
205°-225°	7,0	29,2	1,0300	1,5508	jaune foncé
225°-250°	7,5	31,2	1,028	1,5520	jaune foncé
Il reste dans le ballon	1,0				

Essence de lavage du gaz. — Le desessenciement du charbon activé a donné :

2 litres de gaz et 14 gr. 5 d'essence dont 8 gr. recueillis sur l'eau de condensation et 6 gr. 5 après le serpentín refroidi avec de la neige carbonique.

L'essence recueillie sur l'eau de condensation est incolore, d'odeur agréable; D. à 15° = 0,7215; nD. à 15° = 1,4065; Ind. d'I. = 112,7.

L'essence recueillie après le serpentín refroidi avec de la neige carbonique, s'évapore à la température ambiante. Elle est constituée d'un mélange d'environ 55 % C²H⁶ et 45 % de C³H⁸.

Le gaz contient environ 38,2 % CH⁴ — CH³ et 61,8 % CH³ = CH⁴.

Semi-coke. — On obtient 2,140 kg. de semi-coke. Il se présente sous forme de petits morceaux durs, lesquels constituent environ 60 % de la quantité totale, le reste est en poussière.

Il contient 14,20 % de matières volatiles.

Observations générales. — L'examen des résultats ci-dessus nous permet de suivre l'évolution de la réaction pyrogénée.

1° La réaction se déclenche subitement aux environs de 295° avec dégagement simultané du gaz et du goudron.

2° La composition du gaz se modifie aux différentes températures, CO², CO, C²H⁴, C²H²ⁿ⁺² diminuant au fur et à mesure que croît la température. H suit la courbe opposée.

3° On obtient une quantité presque égale de goudron léger et de goudron lourd.

Le goudron léger contient une quantité plus élevée d'huile légère et moyenne que le goudron lourd; ce dernier est plus riche en phénols.

4° Le goudron lourd contient une proportion plus élevée de phénols distillant au-dessus de 250° que le goudron léger. Les phénols du goudron lourd sont plus riches en pénol-crésol que les phénols du goudron léger.

CHAPITRE II

DISTILLATION DU CHARBON JÄGERSFREUDE EN PRÉSENCE D'HYDRATES ALCALINS, ALCALINO-TERREUX, Etc.

1° Distillation en présence de NaOH.

Expérience. — On prend 3 kg. de charbon pulvérisé qu'on mélange avec 120 grammes ou 4 % de NaOH dissout dans un litre d'eau distillée. On malaxe le mélange pour bien répartir NaOH dans le charbon. On obtient une pâte que l'on fait sécher à l'étuve. Pour éviter toute décomposition, il convient de ne pas dépasser 50°.

Lorsque le charbon ainsi séché redevient pulvérulent, ce qui se produit après 10-12 heures, on charge le four et on opère comme précédemment. A 260°, on remarque dans le laveur des bulles persistantes de gaz. Le goudron apparaît vers 290°. La réaction se déclenche subitement. L'abondant dégagement de goudron couleur brun foncé se poursuit jusqu'à 380°. Le dégagement gazeux est faible.

Eau. — L'eau de goudron de couleur brunâtre, ne contient pas d'émulsion, fait rougir le réactif de Schiff, donne une coloration noire brunâtre avec quelques gouttes d'une solution de FeCl_3 , légèrement alcaline au début de la réaction, davantage ensuite. L'eau du laveur donne, avec une solution d'acétate de plomb, un précipité noir.

Gaz. — Le dégagement gazeux est faible au début de la réaction. On recueille 236 litres de gaz jusqu'à 444° et 306 litres de 440° à 510°. Le volume total de gaz s'élève à 542 litres ou 180 m³ 66 par tonne de charbon.

Le gaz fait noircir instantanément le papier d'acétate

de plomb et la matière « Lux ». L'analyse du gaz prélevé à 355°, 395°, 455°, 495° donne les résultats suivants :

Composants	En c. c. %			
	355°	395°	455°	495°
CO ²	11,0	8,7	6,1	5,6
C ⁿ H ²ⁿ	10,7	4,5	3,3	3,4
CO	2,1	0,9	0,2	12,5
H	16,6	34,6	57,4	54,4
C ⁿ H ²ⁿ⁺²	59,6	51,3	33,0	24,1

Le gaz prélevé à 355° contient des carbures saturés supérieurs. La combustion donne une augmentation de volume de 11 cc.

La présence de NaOH modifie sensiblement la composition du gaz. La quantité de CO diminue jusqu'à 455° pour augmenter brusquement après cette température. Les autres composants suivent la courbe obtenue sans NaOH.

Goudron. — L'abondant dégagement de goudron se poursuit jusqu'à 380°. Le goudron lourd apparaît vers 420°. On recueille 316 gr. 7 de goudron brut ou 10,6 %; il est constitué par 82,4 % de goudron léger et 17,6 % de goudron lourd.

Goudron léger. — D. à 15° = 0,9716.

Le goudron léger contient :

	%
Huiles neutres.....	75,3
Phénols	24,0
Bases	0,7

Les huiles neutres distillées donnent les résultats suivants :

	%
Huile légère avant 230°.....	39,6
Huile moyenne 230°-300°.....	23,3
Huile lourde au-dessus de 300°....	37,1

Les chiffres ci-dessus nous montrent que la présence de NaOH modifie la composition du goudron. La quantité de goudron léger augmente et celle des phénols diminue. La

quantité d'huile lourde provenant du goudron léger augmente au détriment de l'huile moyenne.

Huile légère. — De couleur jaune pâle.

D. à 15° = 0,8496; nD. à 15° = 1,4673; Ind. d'I. = 85,0.

Les résultats du fractionnement de 32 cc. d'huile légère sont consignés dans le tableau ci-dessous :

Tempé- rature	Quantité en cc.	%	D. à 15°	nD. à 15°	Ind. d'Iode	Couleur
—	—	—	—	—	—	—
Début 55°						
55°- 75°	15					
75°- 85°	1,0	15,6	0,7563	1,4184	125	incolore
85°-120°	2,0					
120°-140°	2,0					
140°-152°	2,5	25,9	0,8108	1,4536	98	jaunâtre
152°-160°	3,0					
160°-175°	3,0					
175°-181°	2,0	27,5	0,8183	1,4694	81,7	jaunâtre
181°-200°	3,0					
200°-210°	3,0					
210°-223°	3,5	31,0	0,8832	1,4896	67,0	jaunâtre
223°-230°	2,5					
Il reste dans le ballon	3,0					

En examinant les chiffres ci-dessus on voit que la présence de NaOH provoque un changement dans le rapport des différentes fractions. On remarque que le pourcentage des deux premières fractions est plus élevé que précédemment. Ainsi que D, nD. et Ind. d'I. seulement pour les deux premières fractions. Ce changement peut provenir soit de la dégradation des phénols, soit du cracking des produits lourds.

Huile moyenne. — De couleur jaune foncé, brune à la longue D. à 15° = 0,9387; Ind. d'I. = 55.

Huile lourde. — Très visqueuse à la température ordinaire, ramollit aux environs de 30°.

Phénols. — La distillation des phénols a donné les résultats suivants :

	%
Phénols légers avant 250°.....	54,3
Phénols lourds au-dessus de 250°..	45,7

Phénols légers. — De couleur jaune pâle, deviennent rubis au contact prolongé de l'air; D. à 15° = 1,0253.

Le fractionnement de 17 grammes de phénols légers a donné les chiffres suivants :

Tempé- rature	Quantité en gr.	%	D. à 15°	nD. à 15°	Couleur
182°-205°	6,8	45,3	1,0315	1,5423	jaune pâle
205°-225°	6,1	40,0	1,0201	1,5486	jaune
225°-250°	2,1	14,7	1,0143	1,5548	jaune
Il reste dans le ballon	2,0				

Le pourcentage de la fraction phénol-cresol est presque deux fois plus élevé que le pourcentage de la fraction correspondante du phénol obtenu sans NaOH. Cet accroissement s'effectue au détriment de la fraction la plus lourde.

Goudron lourd. — D. à 15° = 1,0360.

Le goudron lourd contient :

	%
Huiles neutres.....	80,1
Phénols	19,4
Bases	0,5

Le fractionnement des huiles neutres donne les résultats suivants :

	%
Huile légère avant 230°.....	20,8
Huile moyenne 230°-300°.....	26,7
Huile lourde au-dessus de 300°....	52,5

Huile légère. — Couleur jaune pâle; D. à 15° = 0,8518; nD. à 15° = 1,4703; Ind. d'I. = 74,7.

Nous n'avons pas fractionné l'huile légère faute de produits suffisants.

Phénols. — La distillation fractionnée des phénols fournit les chiffres suivants :

	%
Phénols légers avant 250°	45,6
Phénols lourds au-dessus de 250° ..	54,4

Phénols légers. — D. à 15° = 1,0315. — De couleur jaune, passent au rubis après un séjour plus ou moins prolongé.

Sous l'influence de NaOH, la quantité de phénols dans le goudron lourd a baissé de 45 % environ. D'autre part, la composition des phénols est modifiée par l'accroissement considérable de la fraction qui distille avant 250°. Nous n'avons pas eu suffisamment de produits pour suivre le changement survenu dans la composition des phénols légers.

Essence de lavage du gaz

Nous avons recueilli 3 litres de gaz et 8 grammes d'essence dont 6 gr. 5 d'essence recueillie sur l'eau de condensation et 1 gr. 5 après le serpentin refroidi à la neige carbonique.

L'essence sur l'eau de condensation est incolore d'odeur agréable, D. à 15° = 0,6960; nD. à 15° = 1,4006; Ind. d'I. = 139,8.

L'essence très volatile contient environ 57,2 % C²H⁴ et 42,8 % C³H⁶. Le gaz est constitué d'environ 39,1 % CH⁴ = CH² et 60,9 % CH² — CH³. La quantité de l'essence a diminué.

Semi-coke. — On obtient 2 kg. 335 de semi-coke entièrement en poussière. Il contient 11,35 % de matières volatiles.

Observation générale. — Les résultats que nous venons d'exposer démontrent que la présence de NaOH dans la houille modifie la marche générale de la réaction pyrogénée.

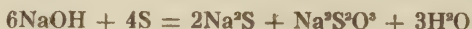
1° NaOH n'abaisse pas sensiblement la température du début de la réaction; toutefois, le dégagement gazeux commence à 260°, tandis qu'en l'absence de NaOH il a lieu vers 290°.

La composition du gaz, du goudron et du semi-coke est sensiblement modifiée. Le volume de gaz obtenu est accru; il contient une quantité plus considérable de CO^2 , CO . CO suit la courbe générale jusqu'à 455° pour monter brusquement ensuite. La présence de NaOH favorise, au-dessus de 455° , la formation de CO .

2° La composition du goudron est modifiée par l'accroissement du goudron léger. Le goudron contient moins de phénols.

Le mécanisme général de la réaction reste assez obscur à cause des multiples facteurs qui interviennent dans le système hétérogène. Il est très probable que NaOH n'agit pas seulement à l'état d'hydrate. Le soufre, les différents constituants des cendres, les produits de décomposition de la houille sous l'influence combinée de la chaleur et de la vapeur d'eau — qui trouble les équilibres susceptibles de se former en entraînant les constituants gazeux — se décomposent soit en régénérant NaOH , soit en formant des composés intermédiaires dont l'action catalytique n'est pas connue.

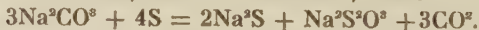
On sait que NaOH entre en réaction avec le soufre en formant des sulfures et hyposulfites. Cette réaction a lieu même à froid (17).



En présence de la vapeur d'eau :



Les hyposulfites se décomposent au-dessus de 300° en sulfures et sulfates. D'autre part, CO^2 grâce à la présence de la vapeur d'eau entre en réaction avec NaOH .



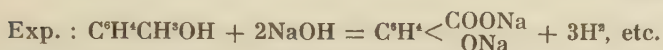
emporté en partie par la vapeur d'eau.



On peut s'expliquer ainsi le fait que la quantité de CO^2

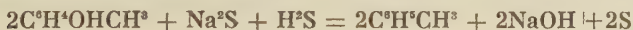
contenue dans le gaz ne diminue pas au début de la réaction, comme c'est le cas en présence de $\text{Ca}(\text{OH})^2$. L'accroissement du pourcentage de CO^2 au début de la réaction peut s'expliquer aussi par l'action que NaOH exerce sur les éthers sels et la décomposition des sels formés.

Aux environs de 300° , NaOH agit sur les chaînes latérales des phénols.



Ces corps se décomposent sous l'influence de la chaleur avec formation de CO^2 .

C'est certainement le mécanisme par lequel s'opère la dégradation par égrènement des chaînes latérales des phénols. Comme la quantité de ces derniers diminue considérablement, il faut admettre soit que la présence de NaOH empêche la formation des phénols, soit que ceux-ci soient réduits par NaOH . Nous n'avons pu élucider cette question. D'après Fr. Fischer (18), une solution de Na^2S et H^2S après six heures de contact avec les crésols les réduit jusqu'à 50 % d'après l'équation :



L'absence de morceaux durs dans le semi-coke tend à démontrer que l'action de NaOH s'exerce également sur les produits résiniques qui provoquent la cokéfaction du charbon.

Si l'on admettait que NaOH agit uniquement comme diluant, on ne saurait expliquer la formation de morceaux durs de coke en présence de certaines substances comme nous le verrons plus tard.

Il se peut qu'il y a formation d'acides humiques.

D'après Boudouard (32), la présence d'acide humique empêcherait la cokéfaction.

2° Distillation du charbon Jägersfreude en présence de KOH

Expérience. — On mélange 3 kilos de charbon pulvérisé avec 168 grammes ou 5,6 % de KOH dissout dans 1 litre

d'eau distillée. On malaxe bien et on sèche la pâte obtenue dans l'étuve à 50°.

Lorsque le charbon est redevenu pulvérulent, on charge le four et on opère comme précédemment.

A 260°, apparaissent dans le laveur les premières bulles de gaz. Le goudron apparaît vers 290°. La réaction se déclenche subitement avec un abondant dégagement de goudron.

Eau. — L'eau de goudron est sale, de couleur brunâtre; elle fait rougir le réactif de Schiff, donne une coloration noire brunâtre avec la solution de FeCl_3 , son alcalinité augmente à mesure que la température monte. L'extrait éthérique est ajouté au goudron.

L'eau du laveur donne un précipité noir avec une solution d'actétate de plomb.

Gaz. — Le dégagement gazeux croît à mesure que la température monte. On recueille 355 litres de gaz jusqu'à 425° et 408 litres de 425°-510°. Le volume total de gaz s'élève à 763 litres ou 254 mètres cubes par tonne de charbon. Le gaz fait noircir le papier d'actétate de plomb et la matière « Lux ». Les résultats d'analyse du gaz prélevé à 355°, 395°, 455° et 495° sont consignés dans le tableau suivant :

Composants	355°	En c. c. %		495°
		395°	455°	
CO ^a	9,8	9,3	9,4	7,2
C ^a H ^{2m}	7,3	1,6	1,9	2,2
CO	1,7	0,4	5,2	10,0
H	26,4	66,0	69,9	69,5
C ^a H ^{2m+2}	53,9	22,7	13,6	11,1

Le gaz prélevé à 355° contient des carbures saturés supérieurs. Lors de la combustion se produit une augmentation de volume de 8 cc. 6.

Les différents constituants du gaz suivent la courbe générale, bien que leur rapport soit modifié, à l'exception du CO dont la quantité augmente après 395°.

Goudron. — Le dégagement du goudron de couleur très foncée, est abondant dès le début de la réaction. Il diminue après 370°. Le goudron lourd passe après 420°.

On recueille 302 gr. 3 de goudron, dont 85,2 % de goudron léger et 14,8 % de goudron lourd.

Goudron léger. — D. à 15° = 0,9712.

Le goudron léger contient :

	%
Huiles neutres.....	76,0
Phénols	23,1
Bases	0,9

Les huiles neutres soumises à la distillation fractionnée ont donné les résultats suivants :

	%
Huile légère avant 230°.....	37,3
Huile moyenne 230°-300°.....	21,1
Huile lourde au-dessus de 300°....	41,6

La présence de KOH provoque une diminution de la quantité totale du goudron, des phénols et de l'huile moyenne; par contre, la quantité de l'huile lourde est plus élevée.

Huile légère. — Couleur jaune pâle; D. à 15° = 0,8522; nD. à 15° = 1,4664; Ind. d'I. = 80.

Les résultats de la distillation fractionnée de 30 cc. d'huile légère sont consignés ci-dessous :

Tempé- rature	Quantité en cc.	%	D. à 15°	nD. à 15°	Ind. d'Iode	Couleur
—	—	—	—	—	—	—
Début 50°						
50°- 75°	1,0					
75°- 85°	1,0	16,4	0,7552	1,4175	127	incolore
85°-120°	2,5					
120°-140°	1,0					
140°-152°	3,0	21,8	0,8084	1,4567	95,2	jaunâtre
152°-160°	2,0					
160°-175°	2,0					
175°-185°	2,0	29,1	0,8221	1,4758	82,9	jaune pâle
185°-200°	4,0					
200°-210°	2,0					
210°-220°	3,0	32,7	0,8859	1,4953	68,2	jaune pâle
220°-230°	4,0					
Il reste dans le ballon	2,8					

On remarque que la présence de KOH provoque un changement dans le rapport des différentes fractions. On obtient une proportion plus élevée de produits légers. Les quatre fractions ont une densité et un indice de réfraction plus élevées que les fractions correspondantes de l'huile obtenue sans KOH.

L'indice d'iode des trois premières fractions indique la présence d'une quantité plus élevée de carbures non saturés.

Huile moyenne. — Couleur jaune foncé, brune à la longue; D. à 15° = 0,9469.

Huile lourde. — Très visqueuse, ramollit à 30.

Phénols. — La distillation des phénols donne les résultats suivants :

	%
Phénols légers avant 250°.....	51,1
Phénols lourds au-dessus de 250°..	48,9

Phénols légers. — De couleur jaune pâle passant au rubis après un séjour plus ou moins prolongé; D. à 15° = 1,0200; nD. à 15° = 1,5481.

Les résultats du fractionnement de 17 grammes de phénol sont consignés ci-dessous :

Tempé- rature	Quantité en gr.	%	D. à 15°	nD. à 15°	Couleur
—	—	—	—	—	—
Début 181°					
181°-205°	7,0	46,7	1,0296	1,5435	jaune pâle
205°-225°	6,2	41,3	1,0203	1,5506	jaune foncé
225°-250°	1,8	12,0	1,0194	1,5590	jaune foncé
Il reste dans le ballon	2,0				

La fraction phénol-crésol a augmenté dans la même proportion où la fraction lourde a baissé.

Goudron lourd. — D. à 15° = 1,0335.

Le goudron lourd contient :

	%
Huiles neutres.....	83,4
Phénols	16,0
Bases	0,6

Le fractionnement des huiles neutres donne les chiffres suivants :

	%
Huile légère avant 230°.....	23,3
Huile moyenne 230°-300°.....	24,3
Huile lourde au-dessus de 300°....	52,4

La présence de KOH modifie la composition du goudron lourd; la quantité de phénol a baissé de plus de 50 %.

Huile légère. — Couleur jaune pâle de D. à 15° = 0,8489; nD. à 15° = 1,4638; Ind. d'I. = 68.

Nous n'avons pas fractionné l'huile légère faute d'une quantité suffisante de produits.

Huile moyenne. — Couleur jaune foncé, D. à 15° = 0,9887; Ind. d'I. = 54,5.

Huile lourde. — Très visqueuse à la température ordinaire.

Phénols. — La séparation des phénols donne les résultats suivants :

	%
Phénols légers avant 250°.....	44,2
Phénols lourds au-dessus de 250°..	55,8

La composition des phénols est modifiée par l'accroissement de la fraction légère.

Phénols légers. — Couleur jaune pâle, deviennent rubis à la longue; D. à 15° = 1,0309; nD. à 15° = 1,5513.

Essence de lavage du gaz. — On recueille 3 litres de gaz et 13 gr. 5 d'essence, dont 8 grammes d'essence recueillie sur l'eau de condensation et 3 gr. 5 après le serpentín refroidi avec de la neige carbonique.

L'essence recueillie sur l'eau de condensation est incolore, d'odeur agréable; D. à 15° = 0,7100; nD. à 15° = 1,4103; Ind. d'I. = 134.

L'essence volatile à la température ordinaire est constituée par 52,3 % C⁴H⁸ et 47,7 % C³H⁶.

Le gaz est constitué par 65,1 % CH⁴ — CH³ et 34,9 % CH² = CH³.

Semi-coke. — On obtient 2 kg. 120 de semi-coke. Il est entièrement en poussière. Les rares morceaux que l'on trouve ne dépassent pas la grosseur d'une noisette; ils sont extrêmement friables. Le semi-coke contient 10,1 % de matières volatiles.

Observations générales. — La présence de KOH dans le charbon modifie la marche générale de la réaction pyrogénée; le dégagement gazeux commence vers 260°.

La composition du gaz, du goudron et du semi-coke est modifiée.

Le volume du gaz s'est accru, au détriment du goudron et du semi-coke.

La forte activité de KOH se traduit par une diminution plus considérable des phénols et du goudron lourd. L'accroissement de la quantité de CO à partir de 395° est une indication que la présence des alcalis favorise sa formation.

Les observations que nous avons faites au sujet de l'action catalytique de NaOH peuvent être prises en considération ici.

3° La distillation du charbon *Jägersfreude* en présence de Ca (OH)²

Expérience. — On mélange 3 kilos de charbon pulvérisé avec un lait de chaux préparé par le mélange de 168 grammes ou 5,6 % CaO avec 1 litre d'eau distillée. On malaxe bien et on sèche la pâte obtenue dans l'étuve à 50°. Le charbon redevenu pulvérulent est soumis à la distillation pyrogénée comme précédemment.

Les premières traces de goudron et de gaz apparaissent simultanément vers 290°. Au bout de quelques minutes, le dégagement de goudron devient abondant.

Eau. — L'eau de goudron recueillie avant 340° à peine colorée en brun sale est louche, légèrement alcaline, ne fait pas rougir le réactif de Schiff; son alcalinité croît avec la température.

L'extrait éthérique est faible. On l'ajoute au goudron. L'eau du laveur donne un précipité brun pâle avec une solution d'acétate de plomb.

Gaz. — Le dégagement gazeux augmente à mesure que la température monte. On recueille 232 litres de gaz jusqu'à

425° et 390 litres de 425°-510°. Le volume total de gaz s'élève à 622 litres ou 211 mètres cubes par tonne de charbon.

Nous avons remarqué que le gaz qui se dégage au commencement de la réaction jusqu'à 370° contient très peu de H²S. Il fait à peine noircir le papier d'acétate de plomb après un contact très prolongé; il ne donne pas de précipité noir en barbotant dans une solution d'acétate de plomb. Les traces de H²S augmentent à mesure que la température monte. Le gaz dégagé au-dessus de 370° fait noircir le papier d'acétate de plomb et donne un précipité noir avec une solution d'actétate de plomb. Les résultats de l'analyse du gaz prélevé à 355°, 395°, 455°, 495°, sont consignés dans le tableau suivant :

Composants	355°	En c. c. %		495°
		395°	455°	
CO ²	4,1	3,3	7,3	7,8
C ² H ²ⁿ	6,6	2,0	2,6	1,5
CO	2,7	1,0	2,0	8,2
H	25,7	51,4	71,5	70,8
C ² H ²ⁿ⁺²	60,9	42,3	16,6	11,7

Le gaz prélevé à 355° contient des carbures saturés supérieurs. Lors de la combustion on obtient une augmentation de volume de 6 cc. 6. Contrairement aux essais précédents, la teneur en CO² du gaz au début de la réaction est peu élevée, CO² suit la courbe générale jusqu'à 395° pour monter brusquement après cette température.

CO suit la même courbe qu'en présence de NaOH et KOH, mais son pourcentage reste inférieur. Les autres composants suivent la courbe générale.

Goudron. — Le dégagement de goudron de couleur foncée est abondant dès le début de la réaction jusqu'à 370°. Le goudron lourd passe après 390°. On recueille 333 gr. de goudron brut ou 11,1 % dont 70,2 % de goudron léger et 29,8 % de goudron lourd.

Goudron léger. — D. à 15° = 0,9759.

Le goudron léger contient :

	%
Huiles neutres.....	82,8
Phénols	16,4
Bases	0,8

La distillation fractionnée des huiles neutres a donné les résultats suivants :

	%
Huile légère avant 230°	30,0
Huile moyenne 230°-300°	29,4
Huile lourde au-dessus de 300°	40,6

Les produits de tête de l'huile légère sont extrêmement volatils à la température ordinaire.

Ils ont l'odeur aliacée des dérivés sulfurés. Nous n'avons pu les identifier étant donné la petite quantité dont nous disposions.

La présence de Ca(OH)^2 provoque une diminution de la quantité des phénols. Le rapport entre les différentes fractions des huiles neutres est également changé par l'accroissement du pourcentage de l'huile lourde et moyenne.

Huile légère. — Couleur jaune pâle; D. à 15° = 0,8112; nD. à 15° = 1,4552; Ind. d'I. = 92.

La distillation fractionnée de 28 cc. 5 d'huile a donné les chiffres suivants :

Tempé- rature	Quantité en cc.	%	D. à 15°	nD. à 15°	Ind. d'Iode	Couleur
—	—	—	—	—	—	—
Début 60°						
60°-75°	1,0					
75°-100°	1,0					
100°-108°	2,0	19,2	0,7975	1,4145	124	incolore
108°-120°	1,0					
120°-130°	1,0					
130°-144°	1,5					
144°-152°	2,5	21,2	0,7984	1,4481	111	incolore
152°-160°	0,5					
160°-175°	1,5					
175°-185°	2,0					
185°-191°	2,0	28,8	0,8217	1,4686	86	jaune pâle
191°-200°	2,0					
200°-210°	2,0					
210°-217°	2,0					
217°-220°	2,0	30,8	0,8394	1,4901	74	jaune
220°-250°	2,0					
Il reste dans le ballon	2,5					

Le changement dans le rapport des différentes fractions se rapproche du changement que provoque la présence de NaOH et KOH. L'huile légère contient un pourcentage plus élevé de produits non saturés.

Huile moyenne. — Couleur jaune, brune à la longue; D. à 15° = 0,9128; Ind. d'I. = 55,6.

Huile lourde. — Visqueuse à la température ordinaire, ramollit aux environs de 35°.

Phénols. — Les phénols contiennent :

	%
Phénols légers avant 250°.....	51,7
Phénols lourds au-dessus de 250°	48,3

Phénols légers. — La couleur jaune pâle se change en rubis au contact prolongé de l'air; D. à 15° = 1,0263; nD. à 15° = 1,5443.

La distillation fractionnée de 16 grammes de phénols légers a donné les résultats ci-dessous :

Tempé- rature	Quantité en gr.	%	D. à 15°	nD. à 15°	Couleur
—	—	—	—	—	—
Début 182°					
182°-205°	6,6	46,8	1,0318	1,5409	jaune pâle
205°-225°	5,25	37,2	1,0260	1,5428	jaune
225°-250°	2,25	16,0	1,0213	1,5476	jaune
Il reste dans le ballon	1,9				

Le changement dans la composition des phénols correspond à celui que l'on observe en présence de NaOH et KOH.

Goudron lourd. — D. à 15° = 1.0390.

Le goudron lourd contient :

	%
Huiles neutres.....	88,3
Phénols	11,3
Bases	0,4

La distillation fractionnée des huiles neutres a donné les résultats suivants :

	%
Huile légère avant 230°.....	25,4
Huile moyenne 230°-300°.....	23,6
Huile lourde au-dessus de 300°....	51,0

Huile légère. — Couleur jaune pâle; D. à 15° = 0,8607; nD. à 15° = 1,4789; Ind. d'I. = 68.

La distillation fractionnée de 14 cc. d'huile légère a donné les chiffres suivants :

Tempé- rature	Quantité en cc.	%	D. à 15°	nD. à 15°	Ind. d'Iodé	Couleur
—	—	—	—	—	—	—
Début 75°						
75°- 90°	1,0	15,5	0,7674	1,4168	106	incolore
90°-120°	1,0					
120°-137°	1,0					
137°-152°	1,5	23,1	0,8103	1,4593	93	jaune pâle
152°-160°	0,5					
160°-185°	1,0	23,1	0,8532	1,4732	69	jaune pâle
185°-200°	2,0					
200°-210°	2,0					
210°-215°	1,0	38,3	0,8879	1,4903	63	jaune pâle
215°-230°	2,5					

Huile moyenne. — Couleur jaune foncé, brunit à la longue; D. à 15° = 0,9898; Ind. d'I. = 52.

Huile lourde. — Très visqueuse à la température ordinaire.

Phénols. — Les phénols se composent de :

	%
Phénols légers avant 250°.....	53,8
Phénols lourds au-dessus de 250°..	46,2

Phénols légers. — Couleur jaune, deviennent rubis à la longue; D. à 15° = 1,0314; nD. à 15° = 1,5486.

Essence de lavage du gaz. — On recueille 2 litres de gaz et 12 gr. 5 d'essence dont 10 grammes d'essence recueillie sur l'eau de condensation et 2 gr. 5 après le serpentín refroidi avec de la neige carbonique.

Essence recueillie sur l'eau de condensation. — Incolore, d'odeur agréable; D. à 15° = 0,7795; nD. à 15 = 1,4083; Ind. d'I. = 125.

L'essence très volatile à la température ordinaire est constituée d'environ 48 % de C⁴H⁸ et 52 % de C³H⁶.

Le gaz contient de CH² = CH³ et CH³ — CH³.

Semi-coke. — On obtient 2 kg. 210 de semi-coke. Il contient environ 30 % de morceaux très friables; le reste est en poussière. Il contient 10,3 % de matières volatiles.

Observations générales. — La présence de Ca(OH)² ne modifie pas la température du début de la réaction.

L'influence de Ca(OH)² se traduit par la modification de la composition du gaz, du goudron, du semi-coke.

1° La quantité de CO² dans le gaz dégagé jusqu'à 395° diminue et elle est inférieure d'environ 50 % à celle obtenue sans Ca(OH)² et de plus de 50 % en présence de NaOH et KOH. Le gaz dégagé jusqu'à 370° ne contient que des traces de H²S. Ce dernier augmente à mesure que la température monte.

2° Le montant des phénols dans le goudron léger est inférieur de 50 % à celui obtenu sans Ca(OH)²; dans le goudron lourd, cette diminution dépasse 75 %.

Le rapport entre les différentes fractions de phénol qui distille avant 250° se trouve modifié : on obtient beaucoup plus de phénol-crésol que de phénols lourds.

3° Le rapport entre les différentes fractions des huiles neutres est modifié. Les fractions moyennes et lourdes augmentent. Les fractions légères et moyennes de l'huile légère augmentent.

On peut expliquer la diminution de CO² par la formation de CaCO³.

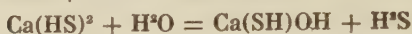
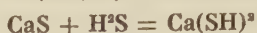
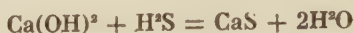
Même en présence de la vapeur d'eau, CaCO³ ne commence à se décomposer sensiblement qu'au-dessous du rouge sombre (19) (20), bien que l'on remarque des traces de CO² déjà à 100° (21).

CaCo³ ne rentre pas en réaction avec le S comme les carbonates alcalins. Dans ces conditions, CO² combiné n'est plus libéré à cette température.

D'autre part, on sait que Ca(OH)², contrairement aux

KOH, NaOH, n'agit pas comme oxydant sur les radicaux aliphatiques rentrant dans les chaînes latérales des phénols lourds.

La diminution de H^2S dans le gaz initial peut s'expliquer par la stabilité de CaS (22).



On voit qu'une partie de $\text{Ca}(\text{OH})^2$ est transformée en carbonate, sulfure, hydrosulfure, etc., composés qui exercent leur action.

La diminution des phénols dans le goudron démontre que $\text{Ca}(\text{OH})^2$ dans les conditions de la réaction est beaucoup plus énergique comme catalyseur déshydratant que NaOH et KOH. Ce fait vient confirmer l'expérience de Fr. Fischer (18) sur la déshydratation des phénols en présence des sulfures alcalins. CaS , plus stable que ces derniers, se trouvera en quantité plus considérable lorsqu'il rentre en contact avec les phénols.

Le manque de morceaux durs dans le semi-coke démontre qu'en présence de $\text{Ca}(\text{OH})^2$ les composés résiniques qui provoquent la cokéfaction sont détruits.

4° Distillation du charbon Jägersfreude en présence de Na^2PO^4

Expérience. — On malaxe 3 kilos de charbon pulvérisé avec 187 gr. 7 ou 6,23 % de Na^2PO^4 dissout dans 2 litres d'eau distillée. La bouillie obtenue est séchée à l'étuve à 50°.

Lorsque le charbon redevient pulvérulent, on charge le four et on opère comme précédemment.

Les premières bulles de gaz apparaissent vers 270°. Les traces de goudron apparaissent vers 290°; peu après, le dégagement de goudron devient abondant.

Eau. — L'eau de goudron que l'on recueille jusqu'à 360°, de couleur brunâtre, peu alcaline, ne contient pas d'émulsion, ne fait pas rougir le réactif de Schiff, donne une coloration noire avec une solution de FeCl^3 .

L'eau de goudron que l'on recueille après 360°, de couleur brunâtre, contient une émulsion et fait rougir le réactif de Schiff.

L'extrait éthérique est constitué par des phénols.

L'eau du laveur donne un précipité noir avec une solution d'acétate de plomb.

Gaz. — Le dégagement gazeux croît avec la température. On recueille jusqu'à 420°, 235 litres, et de 420° à 510°, 272 litres de gaz. Le volume de gaz total s'élève à 507 litres ou 169 mètres cubes par tonne de charbon.

Le gaz fait noircir le papier d'acétate de plomb, les matières épurantes et donne un précipité noir avec une solution d'acétate de plomb.

Les résultats de l'analyse de gaz prélevé à 355°, 395°, 455°, 495° sont consignés dans le tableau suivant :

Composants	En c. c. %			
	355°	395°	455°	495°
CO ^a	9,3	4,1	8,7	10,2
C ^a H ^{2m}	9,1	2,4	1,7	1,7
CO	3,2	3,4	4,2	4,6
H	15,4	46,8	63,4	70,1
C ^a H ^{2m+2}	63,0	42,5	22,8	13,4

Le gaz prélevé à 355° contient des carbures saturés supérieurs. La combustion de C^aH^{2m+2} donne une augmentation de volume de 4 cc.

CO^a diminue jusqu'à 395° pour augmenter ensuite, ce qui nous rapproche de la distillation en présence de Ca(OH)^2 . H, C^aH^{2m+2} suivent la courbe habituelle.

CO croît avec la température, mais en quantité moins élevée qu'en présence de NaOH, KOH, Ca(OH)^2 .

Goudron. — Le dégagement de goudron couleur foncée est abondant jusqu'à 380°. Le goudron lourd passe après 360°.

Nous avons recueilli 332 grammes de goudron ou 11,06 % dont 52,6 % de goudron léger et 47,4 % de goudron lourd.

Goudron léger. — D. à 15° = 0,9714.

Le goudron léger contient :

	%
Huiles neutres.....	79,0
Phénols	20,3
Bases	0,7

Les huiles neutres soumises à la distillation fractionnée ont donné les résultats suivants :

	%
Huile légère avant 230°.....	33,6
Huile moyenne 230°-300°.....	30,0
Huile lourde au-dessus de 300°....	36,4

Les produits de tête de l'huile légère sont volatils, d'odeur aliacée.

Le pourcentage de goudron lourd et léger se rapproche de celui obtenu sans Na³PO⁴.

Contrairement à ce que l'on remarque lors de la distillation en présence de NaOH et H³PO⁴ ou la quantité de goudron lourd a considérablement diminué.

Huile légère. — Couleur jaune pâle; D. à 15° = 0,8336; nD. à 15° = 1,4638; Ind. d'I. = 80.

La distillation fractionnée de 30 cc. d'huile légère a donné les résultats ci-dessous :

Tempé- rature	Quantité en cc.	%	D. à 15°	nD. à 15°	Ind. d'Iode	Couleur
Début 55°						
55°- 85°	1,0					
85°-100°	2,0	18,5	0,7483	1,4209	142	incolore
100°-120°	2,0					
120°-130°	2,0					
130°-140°	1,0	25,9	0,8007	1,4647	98	jaunâtre
140°-152°	3,0					
152°-160°	1,0					
160°-170°	3,0					
180°-191°	2,0	35,2	0,8048	1,4700	83	jaune
191°-200°	2,5					
200°-215°	3,5					
215°-225°	1,0	20,4	0,8910	1,4973	71	jaune
225°-230°	1,0					
Il reste dans le ballon	3,0					

Na^3PO^4 modifie le rapport entre les différentes fractions de l'huile légère. Les fractions légères se sont accrues. On obtient moins de produits lourds qu'en présence de NaOH , H^3PO^4 .

Huile moyenne. — Couleur jaune, devient acajou à la longue; D. à $15^\circ = 0,9128$; Ind. d'I. = 52.

Huile lourde. — Très visqueuse à la température ordinaire.

Phénols. — La distillation fractionnée des phénols a donné les résultats suivants :

	%
Phénols légers avant 250°	46,6
Phénols lourds au-dessus de 250° ..	53,4

Phénol léger. — Couleur jaune, devient rubis à la longue; D. à $15^\circ = 1,0329$; nD. à $15^\circ = 1,5453$.

Le fractionnement de 13 grammes de phénols légers a donné les chiffres ci-dessous :

Tempé- rature	Quantité en gr.	%	D. à 15°	nD. à 15°	Couleur
—	—	—	—	—	—
Début 182°					
182° - 205°	5,4	46,6	1,0380	1,5426	jaune clair
205° - 225°	3,8	32,8	1,0244	1,5448	jaune
225° - 250°	2,4	20,6	1,0183	1,5493	jaune
Il reste dans le ballon	1,4				

La composition des phénols obtenus en présence de Na^3PO^4 est modifiée par l'accroissement de la fraction lourde. Le rapport entre les différentes fractions des phénols légers se rapproche de celui de NaOH , $\text{Ca}(\text{OH})$. La fraction lourde est moins élevée qu'en présence de H^3PO^4 .

Goudron lourd. — D. à $15^\circ = 1,0213$.

Le goudron lourd contient :

	%
Huiles neutres.....	77,1
Phénols	22,3
Bases	0,6

Les résultats de la distillation fractionnée des huiles neutres sont consignés ci-dessous :

	%
Huile légère avant 230°.....	27,2
Huile moyenne 230°-300°.....	15,1
Huile lourde au-dessus de 300°..	57,7

Les produits de tête de l'huile légère, d'odeur aliacée sont très volatils.

Huile légère. — Couleur jaune pâle; D. à 15° = 0,8425; nD. à 15° = 1,4762; Ind. d'I. = 75.

Le fractionnement de 20 cc. d'huile légère nous a donné les résultats ci-dessous :

Tempé- rature	Quantité en cc.	%	D. à 15°	nD. à 15°	Ind. d'Iode	Couleur
Début 70°						
70°- 80°	1,0					
80°- 90°	1,0	22,2	0,7548	1,4269	126,4	incolore
90°-120°	2,0					
120°-130°	1,0					
130°-150°	1,5	16,7	0,8094	1,4704	94	incolore
150°-160°	0,5					
160°-170°	2,0					
170°-180°	1,5					
180°-195°	2,5	38,9	0,8116	1,4758	80	jaunâtre
195°-200°	1,0					
200°-210°	1,5					
210°-220°	2,0	22,2	0,8923	1,4994	70	jaune
220°-230°	0,5					
Il reste dans le ballon	2,0					

La composition du goudron lourd est modifiée sous l'influence de Na³PO⁴. On remarque une diminution des phénols, une augmentation de l'huile légère et lourde au détriment de l'huile moyenne. L'huile légère est plus riche en produits qui passent entre 70°-120°; 160°-200° que l'huile obtenue sans catalyseur.

Huile moyenne. — Couleur jaune, fonce à la longue pour devenir acajou; D. à 15° = 0,9674; Ind. d'I. = 57.

Huile lourde. — Très visqueuse à la température ordinaire.

Phénols. — La distillation fractionnée des phénols a donné les résultats ci-dessous :

	%
Phénols légers avant 250°.....	41,6
Phénols lourds au-dessus de 250°..	58,4

Phénols légers. — Couleur jaune, deviennent rubis à la longue; D. à 15° = 1,0318; nD. à 15° = 1,5478.

Le fractionnement de 18 grammes de phénols légers a donné les résultats suivants :

Tempé- rature	Quantité en gr.	%	D. à 15°	nD. à 15°	Couleur
Début 182°					
182°-205°	8,5	53,1	1,0493	1,5406	jaune
205°-225°	5,2	32,5	1,0318	1,5496	jaune
225°-250°	2,3	14,4	1,0232	1,5508	jaune
Il reste dans le ballon	2,0				

La composition des phénols du goudron lourd est modifiée. On obtient moins de phénols lourds qu'en absence de N°PO⁴, mais leur montant dépasse celui obtenu en présence de NaOH et H³PO⁴.

La dégradation des phénols est très poussée. La fraction phénol-créosol est plus considérable que celle du phénol du goudron léger.

Essences de lavage du gaz. — Nous avons recueilli 500 cc. de gaz et 15 grammes d'essence dont 10 grammes d'essence recueillie sur l'eau de condensation et 5 grammes recueillie après le serpentín refroidi avec de la neige carbonique.

L'essence recueillie sur l'eau de condensation est incolore, d'odeur agréable; D. à 15° = 0,6948; nD. à 15° = 1,3981; Ind. d'I. = 167.

L'essence légère s'évapore à la température ordinaire, elle est constituée par 63,6 % C⁴H⁸ et 36,4 % C³H⁶.

Le gaz contient 40,1 % CH⁴ — CH³, 59,9 % CH² = CH².

Semi-coke. — Nous avons obtenu 2 kg. 220 de semi-coke. Il contient environ 50 % de morceaux durs qui ressemblent à ceux obtenus sans Na^3PO^4 , ou en présence de NaCl , Cu , Zn . Il contient 9,4 % de matières volatiles.

Observations générales. — La présence de Na^3PO^4 provoque l'abaissement de la température du début de la réaction.

La composition du gaz, du goudron et du semi-coke est modifiée.

1° Le changement de la composition du gaz porte sur l'augmentation de CO^2 qui croît à partir de 395° , comme en présence de $\text{Ca}(\text{OH})^2$. CO croît avec la température, mais il reste moins élevé qu'en présence de NaOH , KOH , $\text{Ca}(\text{OH})^2$, H^3PO^4 , $\text{Ni}(\text{OH})^2$.

Le pourcentage du goudron léger et du goudron lourd se rapproche du pourcentage obtenu sans Na^3PO^4 .

2° Le goudron contient moins de phénols. La dégradation porte sur les phénols supérieurs. L'action de Na^3PO^4 sur les phénols participe à la fois de l'alcali et du groupe phosphorique.

Le rapport entre les différentes parties des huiles neutres est modifié. Il y a accroissement des huiles lourdes.

Les huiles légères contiennent un pourcentage plus élevé de produits légers.

4° Le semi-coke contient des morceaux durs comme ceux que l'on obtient en présence de NaCl , Cu , Zn ou sans catalyseur.

La présence de morceaux durs dans le semi-coke prouve que les composés résiniques qui provoquent la cokéfaction ne sont pas détruits. Ici, nous trouvons encore une confirmation de notre idée que le rôle des cendres lors de la cokéfaction du charbon ne peut être considéré comme celui d'un simple diluant. On pourrait interpréter la teneur élevée en dérivés éthyléniques des fractions légères de l'huile légère comme une indication tendant à montrer que Na^3PO^4 ne favorise pas leur condensation. Cette supposition est également appuyée par la teneur moins élevée de l'huile lourde, contrairement à ce que l'on remarque en présence de KOH , le plus avide d'eau parmi les agents employés.

On observe le même phénomène dans la composition des essences. Les essences obtenues en présence de Na^2CO^3 et Na^3PO^4 sont les plus riches en dérivés éthyléniques que les essences obtenues en présence de NaOH , KOH , $\text{Ca}(\text{OH})^2$, H^3PO^4 .

5° *Distillation du charbon Jägersfreude en présence de Na^2CO^3*

Expérience. — On malaxe 3 kilos de charbon pulvérisé avec 318 grammes ou 10,6 % de Na^2CO^3 dissous dans 2 litres d'eau.

La bouillie ainsi obtenue est séchée à l'étuve à 50°.

Le charbon redevenu pulvérulent est soumis à la distillation comme précédemment.

Les premières bulles de gaz apparaissent vers 270° et le goudron vers 295°. Le dégagement de goudron devient peu après abondant.

Eau. — L'eau de goudron de couleur rouge brunâtre ne contient pas d'émulsion, fait rougir le réactif de Schiff, donne une coloration noire tirant sur le brun, avec une solution de FeCl^3 . Son alcalinité croît avec la température. La couleur rouge brunâtre disparaît après neutralisation.

L'extrait éthérique, moins important qu'en présence de KOH , NaOH est constitué par des phénols.

L'eau du laveur donne un précipité noir avec une solution d'acétate de plomb.

Gaz. — Le dégagement de gaz croît avec la température.

On recueille jusqu'à 430°, 237 litres de gaz; de 430°-510°, 256 litres. Le volume total s'élève à 493 litres ou 164 m³ 3 par tonne de charbon.

On remarque ici, comme précédemment, que plus de 50 % de gaz est dégagé après 430°.

Le gaz fait noircir le papier d'acétate de plomb et les matières épurantes. L'analyse du gaz prélevé à 355°, 395°, 455°, 495° a donné les résultats ci-dessous :

Composants	En c. c. %			
	355°	395°	455°	495°
CO ²	10,1	6,9	13,0	13,5
C ² H ^{2m}	9,0	2,8	1,7	1,4
CO	5,5	4,7	17,9	18,1
H	9,0	35,3	51,0	54,6
C ² H ^{2m+2}	56,4	50,3	16,4	12,4

Le gaz prélevé à 355° contient des carbures saturés supérieurs. Lors de la combustion de C²H^{2m+2}, on obtient une augmentation de volume de 7 cc. 3.

On voit que CO² diminue jusqu'à 395° pour augmenter sensiblement ensuite, ce qui nous rapproche, avec des proportions plus fortes, des résultats obtenus en présence de Ca(OH)². CO suit la même courbe.

C²H^{2m}, H, C²H^{2m+2} suivent la courbe habituelle.

Goudron. — Le dégagement du goudron de couleur foncée est abondant jusqu'à 380°. Le goudron lourd passe après 410°.

Nous avons recueilli 323 gr. 4 de goudron ou 10,8 % dont 75,7 % de goudron léger et 24,3 % de goudron lourd.

Goudron léger. — D. à 15° = 0,9452.

Le goudron léger contient :

	%
Huiles neutres.....	77,1
Phénols	22,2
Bases	0,7

La distillation fractionnée des huiles neutres a donné les résultats suivants :

	%
Huiles légère avant 230°.....	40,1
Huile moyenne 230°-300°.....	24,7
Huiles lourde au-dessus de 300°....	35,2

Les produits de tête de l'huile légère d'odeur aliacée sont très volatils.

Huile légère. — Couleur jaune pâle; D. à 15° = 0,8408; n_D. à 15° = 1,4694; Ind. d'I. = 97.

Les résultats de la distillation fractionnée de 27 cc. d'huile légère sont consignés dans le tableau ci-dessous :

Tempé- rature	Quantité en cc.	%	D. à 15°	nD. à 15°	Ind. d'Iode	Couleur
Début 60°						
60°- 70°	1,0					
70°- 90°	1,0	16,0	0,7468	1,4120	132	incolore
90°-120°	2,0					
120°-140°	1,5					
140°-150°	2,0	24,0	0,8134	1,4600	107	incolore
150°-160°	2,5					
160°-170°	2,5					
170°-180°	3,0	32,0	0,8200	1,4708	79	jaunâtre
180°-190°	2,0					
190°-200°	0,5					
200°-205°	1,5					
205°-215°	3,0	28,0	0,8707	1,4783	65	jaune
215°-222°	1,0					
222°-230°	1,5					
Il reste dans le ballon	2,0					

Le changement provoqué par Na^2CO^3 dans la composition du goudron se rapproche du changement provoqué par NaOH .

Huile moyenne. — Couleur jaune, devient acajou après un séjour prolongé; D. à 15° = 0,9293; Ind. d'I. = 54.

Huile lourde. — Très visqueuse à la température ordinaire.

Phénols. — La distillation fractionnée des phénols a donné les résultats suivants :

	%
Phénols légers avant 250°.....	55,5
Phénols lourds au-dessus de 250°..	44,5

Phénols légers. — Couleur jaune, deviennent rubis au

contact prolongé de l'air; D. à 15° = 1,0254; nD. à 15° = 1,5484.

Les résultats du fractionnement de 14 gr. 1 de phénols sont consignés dans le tableau suivant :

Tempé- rature	Quantité en gr.	%	D. à 15°	nD. à 15°	Couleur
—	—	—	—	—	—
Début 181°					
181°-205°	6,2	48,0	1,0480	1,5438	jaune
205°-225°	4,0	31,0	1,0311	1,5490	jaune
225°-250°	2,7	21,0	1,0194	1,5498	jaune foncé
Il reste dans le ballon	1,2				

Le montant considérable de la fraction lourde montre que l'action de Na^2CO^3 sur les phénols est moins énergique.

Le montant de la fraction phénol-crésol est légèrement plus élevé qu'en présence de NaOH, KOH.

Goudron lourd. — D. à 15° = 1,0442.

Le goudron lourd contient :

	%
Huiles neutres.....	76,3
Phénols	23,3
Bases	0,4

Le fractionnement des huiles neutres a donné les résultats suivants :

	%
Huile légère avant 230°.....	27,8
Huile moyenne 230°-300°.....	24,4
Huile lourde au-dessus de 300°....	47,8

Les produits de tête de l'huile légère d'odeur aliacée sont très volatils.

Huile légère. — Couleur jaune pâle; D. à 15° = 0,8396; nD. à 15° = 1,4608; Ind. d'I. = 67.

Huile moyenne. — Couleur jaune, devient acajou après un séjour prolongé; D. à 15° = 0,9768; Ind. d'I. = 53,6.

Huile lourde. — Très visqueuse à la température ordinaire.

Phénols. — Les phénols sont constitués de :

	%
Phénols légers avant 250°	42,6
Phénols lourds au-dessus de 250° ..	57,4

Na²CO³ provoque une diminution des phénols lourds.

Phénols légers. — Couleur jaune, deviennent rubis au contact de l'air; D. à 15° = 1,0486; nD. à 15° = 1,5472.

Essences de lavage du gaz. — Nous avons recueilli 3 litres de gaz et 12 gr. 5 d'essence dont 8 grammes recueillis sur l'eau de condensation et 4 gr. 5 recueillis après le serpentín refroidi avec de la neige carbonique.

Essence recueillie sur l'eau de condensation. — D'odeur agréable, est incolore; D. à 15° = 0,7004; nD. à 15° = 1,3994; Ind. d'I. = 148.

Essence recueillie après le serpentín à neige carbonique. — Extrêmement volatile à la température ordinaire. Elle est constituée de : 51,4 % C³H⁸ et 48,6 % de C⁴H⁸.

Le gaz contient : 63,8 % CH² = CH² et 36,2 % CH³ — CH³.

Semi-coke. — Nous avons obtenu 2 kg. 280 de semi-coke entièrement en poussière. Il contient 11,6 % de matières volatiles.

Observations générales. — La présence de Na²CO³ abaisse la température du début de la réaction.

La composition du gaz, du goudron et du semi-coke est modifiée.

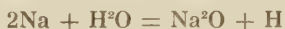
1° CO² diminue jusqu'à 395° pour augmenter considérablement ensuite. CO suit la même courbe. La teneur du gaz en CO² et CO s'accroît considérablement.

2° Le goudron léger augmente, mais en proportions moins élevées qu'en présence de NaOH. Le goudron contient moins de phénols qu'en absence de Na²CO³.

Les huiles neutres ont une composition se rapprochant de celle obtenue en présence de NaOH. On obtient moins de produits lourds, ce qui peut s'expliquer par l'action moins énergique de Na^2CO^3 .

4° Le semi-coke est en poussière.

L'accroissement de CO^2 peut provenir soit de la décomposition de Na^2CO^3 , soit de l'oxydation du charbon. On sait (30) que Na^2CO^3 en présence de la vapeur d'eau se décompose au rouge sombre. D'après Saint-Clair-Deville (31), on peut obtenir du Na métallique en chauffant au rouge sombre Na^2CO^3 en présence de la houille et en faisant circuler vite les gaz. Dans notre cas, l'accroissement de CO^2 se produit entre 400° - 450° . Si l'on admettait qu'il y a décomposition de Na^2CO^3 , CO^2 et CO peuvent, dans ces conditions, provenir, d'une part, de la décomposition de Na^2CO^3 , et, d'autre part, de l'oxydation de charbon provoquée par la réduction de Na^2 Oqui se forme :



D'après White (33), Na^2CO^3 sous l'influence de la température se dépose sur la surface du charbon et y est décomposé. L'expérience a eu lieu à haute température.

Comme CO^2 n'augmente pas lors de la distillation en présence de NaOH on se demande si, dans les conditions de la réaction il y a formation de Na^2CO^3 par NaOH et CO^2 , comme on croit habituellement ou si on se trouve en présence des phénomènes dont parle Neville (34). Dans ces conditions et si l'on admet l'hypothèse de Read et Wheeler (31) sur la constitution du charbon, parmi les catalyseurs essayés, Na^2CO^3 favoriserait le plus l'absorption de CO^2 par le charbon en donnant des complexes Cx Oy qui se décomposent sous l'influence de la température en CO^2 et CO.

De toute façon, s'il y a formation de Na^2CO^3 lors de la distillation en présence de NaOH, CO^2 devrait suivre la même courbe, ce que l'on ne remarque pas.

L'accroissement de CO démontre que Na^2CO^3 favorise sa formation. Na^2CO^3 rentre en réaction avec le soufre (voir page 27).

Les composés ainsi formés jouent certainement un rôle considérable lors de la dégradation des phénols et de la formation des différents constituants des huiles neutres.

La présence d'une quantité plus considérable de dérivés éthyléniques rapproche l'action de Na^2CO^3 de celle de Na^3PO^4 .

L'absence de morceaux dans le semi-coke peut être expliquée par la destruction de composants résiniques, comme nous l'avons vu précédemment.

CHAPITRE III

DISTILLATION DU CHARBON JÄGERSFREUDE EN PRÉSENCE DE H^3PO^4

Expérience. — On malaxe trois kilos de charbon pulvérisé avec 320 grammes ou 9,8 % de H^3PO^4 à 60 % dilué dans 1 litre d'eau distillée.

La pâte obtenue est séchée à l'étuve à 50°.

Lorsque le charbon redevient pulvérulent, on charge le four et on opère comme précédemment.

Les premières traces de gaz et de goudron apparaissent vers 290°. Le dégagement de goudron, de couleur blonde, est abondant jusqu'à 370°. Il diminue ensuite. Le goudron lourd est recueilli après 430°.

Eau. — L'eau de goudron recueillie jusqu'à 375°, de couleur blond pâle, très peu alcaline, contient une émulsion, ne fait pas rougir le réactif de Schiff, donne une coloration noire avec une solution de FeCl^3 .

L'eau recueillie après 375°, de couleur acajou, alcaline, fait rougir le réactif de Schiff, donne un précipité jaunâtre avec une solution de nitrophényl hydrazine dont le P. F. n'est pas précis. On ajoute aux phénols 4 grammes d'extrait étherique soluble dans NaOH à 10 %. L'eau du lavage donne un précipité noir avec une solution d'acétate de plomb.

Gaz. — Le dégagement gazeux est très faible, au commencement de la réaction, il croît avec la température. On recueille jusqu'à 465° — 230 litres et de 465°-510° — 234 litres de gaz. Le volume total s'élève à 464 litres ou 154 m³ 6 par tonne de charbon.

Le gaz fait noircir le papier d'acétate de plomb et les matières épurantes et donne un précipité noir après barbotage dans une solution d'acétate de plomb.

Les résultats de l'analyse du gaz prélevé à 355°, 395°, 455°, 495° sont consignés dans le tableau ci-dessous :

Composants	En c. c. %			
	355°	395°	455°	495°
CO ²	9,5	5,4	4,7	3,6
C ⁿ H ²ⁿ	10,3	5,9	3,0	2,7
CO	1,8	1,6	3,7	11,0
H	10,0	22,1	48,0	60,6
C ⁿ H ²ⁿ⁺²	68,4	65,0	40,6	22,1

Le gaz prélevé à 355° contient des carbures saturés supérieurs. La combustion de CⁿH²ⁿ⁺² donne une augmentation de volume de 16 cc. 4.

L'examen du tableau ci-dessus montre que CO² diminue à mesure que la température monte, mais dans des proportions voisines à celles obtenues en absence de H³PO⁴.

CO croît avec la température après 395°, ce qui nous rapproche des essais en présence des hydrates.

CⁿH²ⁿ, H et CⁿH²ⁿ⁺² suivent la courbe habituelle.

Goudron. — Le dégagement de goudron est abondant jusqu'à 370°. Le goudron lourd passe après 430°.

Nous avons recueilli 315 gr. 3 de goudron ou 10,5 % dont 82,5 % de goudron léger et 17,5 % de goudron lourd.

Pendant le dégagement, le goudron est plus clair (blond) que les goudrons précédents.

Goudron léger. — D. à 15° = 0,9576.

Le goudron léger contient :

	%
Huiles neutres.....	79,4
Phénol	20,0
Bases	0,6

La distillation fractionnée des huiles neutres nous a donné les résultats suivants :

	%
Huiles légères avant 230°.....	37,6
Huile moyenne 230°-300°.....	29,3
Huile lourde au-dessus de 300°....	33,1

Les produits de tête de l'huile légère sont très volatils, d'odeur aliacée très prononcée.

En examinant les résultats ci-dessus du point de vue des pourcentages des différentes fractions d'huiles neutres, on remarque que la composition du goudron obtenu en présence de H^3PO^4 se rapproche de celle du goudron obtenu de la houille seule.

Huile légère. — De couleur blonde; D. à $15^\circ = 0,8306$; nD. à $15^\circ = 1,4614$; Ind. d'I. = 89.

La distillation fractionnée de 36 cc. d'huile légère a donné les résultats suivants :

Tempé- rature	Quantité en cc.	%	D. à 15°	nD. à 15°	Ind. d'Iode	Couleur
Début 60°						
60°-90°	1,0					
90°-110°	1,0	11,6	0,7459	1,4163	127	incolore
110°-120°	2,0					
120°-130°	2,0					
130°-137°	3,0					
137°-150°	2,0	32,5	0,7962	1,4504	100	incolore
150°-160°	4,0					
160°-170°	1,0					
170°-175°	2,0					
175°-190°	3,0	23,5	0,8229	1,4635	79	jaunâtre
190°-200°	2,0					
200°-210°	3,5					
210°-220°	3,0	32,4	0,8850	1,4962	61	jaunâtre
220°-230°	4,5					
Il reste dans le ballon	2,0					

La présence de H^3PO^4 modifie sensiblement le rapport entre les différentes fractions de l'huile légère. On remarque la diminution de la fraction la plus légère. Les fractions moyennes ont augmenté au détriment de la fraction lourde. Les deux premières fractions contiennent plus de carbures non saturés que celles obtenues sans H^3PO^4 . Par leur densité et indice de réfraction, les fractions de l'huile légère se placent entre celles obtenues sans catalyseur et celles obtenues en présence des hydrates.

Huile moyenne. — Couleur jaune, brunit à la longue et devient acajou; D. à $15^\circ = 0,9354$; Ind. d'I. = 53.

Huile lourde. — Très visqueuse à la température ordinaire.

Phénols. — Les phénols soumis à la distillation fractionnée ont donné les résultats suivants :

	%
Phénols légers avant 250°	54,8
Phénols lourds au-dessus de 250° . .	45,2

Phénols légers. — Couleur jaune pâle; D. à 15° = 1,0231; nD. à 15° = 1,5463. La distillation fractionnée de 27 grammes de phénols légers nous a donné les résultats suivants :

Température	Quantité en gr.	%	D. à 15°	nD. à 15°	Couleur
Début 182°	—	—	—	—	—
182°-205°	16,0	59,2	1,0473	1,5436	jaune pâle
205°-225°	2,4	8,8	1,0286	1,5492	jaune
225°-250°	8,6	32,0	1,0190	1,5518	jaune

La présence de H^2PO^4 modifie la composition des phénols. La fraction phénol-crésol et la fraction lourde croissent au détriment de la fraction moyenne.

Goudron lourd. — D. à 15° = 1,0324.

Le goudron lourd contient :

	%
Huiles neutres	77,4
Phénols	22,1
Bases	0,5

La distillation fractionnée des huiles neutres a donné les résultats suivants :

	%
Huile légère avant 230°	24,3
Huile moyenne 230°-300°	25,8
Huile lourde au-dessus de 300°	49,9

Huile légère. — Couleur jaune; D. à 15° = 0,8745; nD. à 15° = 1,4796; Ind. d'I. = 76.

Huile moyenne. — Couleur jaune, brunit à la longue pour devenir acajou; D. à 15° = 0,9608; Ind. d'I. = 55.

Huile lourde. — Très visqueuse.

Phénols. — La distillation fractionnée des phénols a donné les résultats suivants :

	%
Phénols légers avant 50°.....	45,2
Phénols luords au-dessus de 250°..	54,8

Phénol léger. — Couleur jaune, devient rubis à la longue; D. à 15° = 1,0294; nD. à 15° = 1,5506.

La présence de H^3PO^4 provoque une diminution considérable du goudron lourd. Sa composition est sensiblement modifiée par la diminution de plus de 40 % des phénols et par l'accroissement de leur fraction qui passe avant 250°.

Essence de lavage du gaz. — Nous avons recueilli 3 litres de gaz et 11 grammes d'essence dont 9 grammes sur l'eau de condensation et 2 grammes après le serpentín refroidi avec de la neige carbonique.

L'essence recueillie sur l'eau de condensation est incolore, d'odeur agréable; D. à 15° = 0,7043; nD. à 15° = 1,4087; Ind. d'I. = 127.

L'essence légère est volatile à la température ordinaire; elle contient 57,8 % C^4H^3 et 42,2 % C^3H^3 .

Le gaz contient 36,8 % C^3H^4 et 63,2 % C^2H^3 .

Semi-coke. — Nous avons obtenu 2 kg. 280 de semi-coke en poussière. Il est à remarquer que le semi-coke a un aspect spécial, la poussière se présente sous forme de petits grains arrondis lesquels se désagrègent difficilement. Il contient 11,4 % de matières volatiles.

Observations générales. — La présence de H^3PO^4 ne provoque pas de changement dans la température du début de la réaction. La composition du gaz, du goudron et du semi-coke est modifiée.

1° L'action de H^3PO^4 sur la composition du gaz se traduit par l'accroissement de CO à partir de 395°, de $\text{C}^n\text{H}^{2n+2}$, par la diminution de CO^2 et H.

2° Le goudron léger a augmenté au détriment du goudron lourd.

Le goudron léger contient environ 35 % et le goudron lourd 40 % de moins de phénols que le goudron obtenu

sans H^3PO^4 . On obtient des phénols plus riches en phénol-crésol et en phénols supérieurs.

3° La composition des huiles neutres ne diffère pas beaucoup de la composition des huiles obtenues sans H^3PO^4 .

Le rapport entre les fractions de l'huile légère est modifié par l'accroissement de la fraction 120-160°.

4° Le semi-coke est constitué de petits grains arrondis très solides.

De l'accroissement de CO à partir de 395°, on peut déduire que H^3PO^4 favorise sa formation. La diminution considérable de CO^2 tend à confirmer cette supposition.

L'augmentation du goudron léger peut s'expliquer par l'action de cracking exercée par H^3PO^4 . Par cette action, s'explique également la dégradation des phénols.

L'acide phosphorique se transforme à partir de 160° en acide pyrophosphorique et acide métaphosphorique. D'autre part, la proportion d'acide métaphosphorique croît avec la température, mais ce n'est qu'au rouge sombre que cette transformation est complète. Dans notre cas, l'action catalytique est exercée par les deux acides.

CHAPITRE IV

1° — DISTILLATION DU CHARBON JÄGERSFREUDE EN PRÉSENCE DE NaCl

Expérience. — On malaxe 3 kilos de charbon pulvérisé avec 175 gr. 5 ou 5,8 % de NaCl dissous dans 1 litre d'eau distillée.

La pâte ainsi obtenue a été séchée dans l'étuve à 50°.

Lorsque le charbon redevient pulvérulent, on charge le four et on opère comme précédemment.

Les premières traces de gaz et de goudron apparaissent vers 295°. La réaction se déclenche subitement, peu après le dégagement de goudron est abondant.

Eau. — L'eau de goudron que l'on recueille jusqu'à 370°, de couleur brunâtre, légèrement alcaline, ne contient pas d'émulsion, ne fait pas rougir le réactif de Schiff, donne une coloration noire verdâtre avec une solution de FeCl₃. L'eau que l'on recueille au-dessus de 370°, très alcaline, fait rougir le réactif de Schiff.

L'extrait éthérique est composé de phénols.

L'eau du laveur donne un précipité noir avec une solution d'acétate de plomb.

Gaz. — Le dégagement de gaz croît avec la température. On recueille jusqu'à 440° — 230 litres de gaz et de 440° à 510° — 200 litres. Le volume total s'élève à 430 litres ou 143 m³ 3 par tonne de charbon.

Le gaz fait noircir instantanément le papier d'acétate de plomb et les matières épurantes.

Les résultats de l'analyse du gaz prélevé à 355°, 395°, 455°, 495° sont consignés dans le tableau ci-dessous :

Composants	En c. c. %			
	355°	395°	455°	495°
CO ²	9,0	8,6	8,2	6,1
C ⁿ H ^m	12,4	6,3	3,2	2,7
CO	4,7	5,2	6,1	9,0
H	9,0	28,4	45,6	55,1
C ⁿ H ^{m+2}	64,9	51,5	36,9	27,1

Le gaz prélevé à 355° contient des carbures saturés supérieurs. Lors de la combustion de CⁿH^{m+2}, on obtient une augmentation de volume de 6 cc. CO croît avec la température. CO², CⁿH^m, H, CⁿH^{m+2} suivent la courbe habituelle.

Goudron. — L'abondant dégagement de goudron de couleur foncée, se poursuit jusqu'à 390° pour diminuer ensuite.

Le goudron lourd passe après 370°.

Nous avons recueilli 310 gr. 8 de goudron ou 10,3 % dont 55,1 % de goudron léger et 44,9 % de goudron lourd.

Goudron léger. — D. à 15° = 0,9031.

Le goudron léger contient :

	%
Huiles neutres.....	73,8
Phénols	25,4
Bases	0,8

Les huiles neutres ont été soumises à la distillation fractionnée :

	%
Huile légère avant 230°.....	35,4
Huile moyenne 230°-300°.....	31,3
Huile lourde au-dessus de 300°....	33,3

Les produits de tête de l'huile légère, d'odeur aliacée, sont très volatils.

Huile légère. — Couleur jaune pâle; D. à 15° = 0,8263; nD. à 15° = 1,4605; Ind. d'I. = 83.

Voici les résultats du fractionnement de 25 cc. d'huile légère :

Tempé- rature	Quantité en cc.	%	D. à 15°	nD. à 15°	Ind. d'Iode	Couleur
Début 60°						
60°-70°	1,0					
70°-100°	1,5	20,0	0,7386	1,4137	136	incolore
100°-120°	2,5					
120°-130°	1,5					
130°-144°	2,0	24,0	0,7839	1,4357	111	incolore
144°-152°	1,0					
152°-160°	1,5					
160°-170°	2,5					
170°-180°	3,0	32,0	0,8320	1,4634	79	jaunâtre
180°-192°	1,5					
192°-200°	1,0					
200°-210°	1,0					
210°-215°	1,5	24,0	0,8403	1,4800	73	jaunâtre
215°-222°	1,0					
222°-230°	2,5					
Il reste dans le ballon	3,0					

Huile moyenne. — Couleur jaune; après un séjour prolongé, l'huile devient très foncée; D. à 15° = 0,9284; Ind. d'I. = 55.

Huile lourde. — Très visqueuse, presque dure à la température ordinaire.

Phénols. — La distillation des phénols a donné les résultats suivants :

	%
Phénols légers avant 250°	47,1
Phénols lourds au-dessus de 250° . .	52,9

Phénols légers. — Couleur jaune, deviennent rubis au contact prolongé de l'air; D. à 15° = 1,0304; nD. à 15° = 1,5449.

Le fractionnement de 16 grammes de phénols a donné les résultats suivants :

Tempé- rature	Quantité en gr.	%	D. à 15°	nD. à 15°	Couleur
Début 182°					
182°-205°	5,8	41,4	1,0430	1,5408	jaunâtre
205°-225°	4,8	34,3	1,0363	1,5472	jaune
225°-250°	3,4	24,3	1,0236	1,5493	jaune
Il reste dans le ballon	2,0				

L'action de NaCl se rapproche de celle des autres catalyseurs déshydratants, mais elle est plus modérée. Le changement dans le rapport entre les différentes fractions des huiles neutres, de l'huile légère et des phénols suit la même direction. La dégradation des phénols est moins poussée.

Goudron lourd. — D. à 15° = 1,1143.

Le goudron lourd contient :

	%
Huiles neutres.....	72,5
Phénols	27,1
Bases	0,4

Le fractionnement des huiles neutres a donné les résultats suivants :

	%
Huile légère avant 230°.....	28,8
Huile moyenne 230°-300°.....	26,7
Huile lourde au-dessus de 300°...	47,5

Huile légère. — Couleur jaune; D. à 15° = 0,8458; nD. à 15° = 1,4765; Ind. d'I. = 76.

Le fractionnement de 22 cc. d'huile légère a donné les résultats suivants :

Tempé- rature	Quantité en cc.	%	D. à 15°	nD. à 15°	Ind. d'Iode	Couleur
Début 70°						
70°- 90°	1,0					
90°-110°	1,0	15,0	0,7708	1,4147	107	incolore
110°-120°	1,0					
120°-130°	1,5					
130°-144°	1,0	22,5	0,8100	1,4600	98	jaunâtre
144°-160°	2,0					
160°-170°	0,5					
170°-180°	2,0	32,5	0,8584	1,4814	72	jaune
180°-190°	3,0					
190°-200°	1,0					
200°-205°	1,5					
205°-215°	2,5	30,0	0,8968	1,4993	65	jaune
215°-225°	1,0					
225°-230°	1,0					
Il reste dans le ballon	2,0					

Huile moyenne. — Couleur jaune, devient foncée à la longue; D. à 15° = 0,9694; Ind. d'I. = 50.

Huile lourde. — Presque dure à la température ordinaire.

Phénols. — La distillation des phénols a donné les résultats suivants :

	%
Phénols légers avant 250°.....	40,8
Phénols lourds au-dessus de 250°..	59,2

Phénols légers. — Couleur jaune, deviennent rubis au contact prolongé de l'air; D. à 15° = 1,0328; nD. à 15° = 1,5479.

Essence de lavage du gaz. — Nous avons recueilli 2,5 litres de gaz et 13 gr. 5 d'essence dont 10 grammes d'essence recueillie sur l'eau de condensation et 3 gr. 5 d'essence recueillie après le serpentín refroidi avec de la neige carbonique.

L'essence recueillie sur l'eau de condensation, d'odeur agréable, est incolore; D. à 15° = 0,7006; nD. à 15° = 1,3970; Ind. d'I. = 120.

On voit que l'essence est plus légère et qu'elle contient plus de $C^{n3}H^{2n}$ que l'essence obtenue sans NaCl.

L'essence obtenue après le serpentín refroidi avec de la neige carbonique est très volatile à la température ordinaire; elle est constituée de 61 % C^4H^3 et 39 % de C^3H^3 .

Le gaz se compose de 45,1 % $CH^3 = CH^3$, et 54,9 % $CH^3 - CH^3$.

Semi-coke. — Nous avons obtenu 2 kg. 265 de semi-coke. Il contient environ 40 % de morceaux aussi durs que les morceaux du semi-coke obtenu sans NaCl. Le reste est en poussière.

Il contient 12,9 % de matières volatiles.

Observations générales. — La présence de NaCl ne modifie pas la température du début de la réaction.

La composition du gaz, du goudron et du semi-coke est modifiée.

1° La quantité de CO est supérieure à celle obtenue sans NaCl. CO croît avec la température. Les autres cons-

tituants du gaz suivent la courbe habituelle. On remarque l'accroissement de C^2H^{2n} . Le gaz est plus riche en carbures saturés que le gaz obtenu sans catalyseur.

2° Le pourcentage du goudron léger et du goudron lourd s'est très peu modifié.

Le goudron contient moins de phénols que le goudron obtenu sans NaCl. La dégradation phénolique est moins poussée qu'en présence des autres agents déshydratants, mais elle suit la même courbe caractérisée par l'accroissement de la fraction phénol-crésol.

3° Le pourcentage des différentes fractions des huiles neutres se rapproche du pourcentage des huiles obtenues sans catalyseur. Le rapport entre les différentes fractions des huiles légères est modifié par l'accroissement des fractions légères.

4° Le semi-coke contient des morceaux très durs, mais en proportion moins élevée que le semi-coke obtenu sans NaCl.

Le changement survenu dans la composition des différents produits provenant de la distillation pyrogénée en présence de NaCl, contrairement à ce que l'on a vu pour les autres agents, peut être considéré comme provoqué par NaCl.

On sait (36) que NaCl résiste à la dissociation en présence de la vapeur d'eau surchauffée. Ce n'est qu'en présence de kaolin, silice, chaux, soude caustique que NaCl fondu dégage HCl.

En présence de la houille, H^2S ne rentre en réaction qu'avec NaCl fondu c'est-à-dire aux environs de 792° (37) ce qui ne peut pas se produire dans notre cas.

CO^2 , CO, H sont sans action sur NaCl.

Dans ces conditions, NaCl agit uniquement comme catalyseur déshydratant. Sa faible activité se traduit par des changements peu importants dans la composition des différents produits.

La présence de morceaux durs dans le semi-coke montre que NaCl n'agit pas à cette température sur les composés résiniques qui provoquent la formation du coke.

CHAPITRE V

DISTILLATION DE LA HOUILLE EN PRÉSENCE DE MÉTAUX DIVISÉS

1° Distillation du charbon Jägersfreude en présence de Ni

Expérience. — On malaxe 3 kilos de charbon avec 278 gr. 1 Ni(OH)^2 dilué dans 1 litre d'eau distillée. On prépare Ni(OH)^2 en précipitant $\text{Ni(NO}_3)_2$ avec NH_4OH . On lave le précipité, on le sèche, et on le mélange avec l'eau.

On sèche la pâte obtenue à l'étuve à 50°. Le charbon redevenu pulvérulent est soumis à la distillation.

Les premières bulles de gaz apparaissent à 210°. En même temps, l'eau du collecteur se trouble et se colore en beige, elle a une réaction légèrement alcaline, fait rougir le réactif de Schiff, ne donne pas de coloration en présence d'une solution de FeCl^3 .

Elle donne un précipité brunâtre avec une solution de nitro-phényl-hydrazine.

Le précipité recristallisé dans l'alcool n'a pas un P. F. net.

Les premières traces de goudron de couleur très foncée apparaissent vers 270°.

Eau. — L'eau de goudron, de couleur rubis, fortement alcaline, contient une petite émulsion, fait rougir le réactif de Schiff, donne un précipité noir avec une solution de FeCl^3 . La couleur rubis disparaît après neutralisation. L'extrait éthérique s'élève à 7 grammes. Il est constitué de phénols. La majeure partie de ces derniers est extraite de l'eau de goudron qui passe après 415° et dont l'alcalinité est plus élevée.

Gaz. — Le dégagement gazeux croît avec la température. On recueille jusqu'à 400° — 232 litres et de 400° à 510° —

381 litres de gaz. Le volume total s'élève à 613 litres ou 204 m³ 3 par tonne de charbon.

Au commencement de la réaction, le papier à l'acétate de plomb ne noircit même pas au contact très prolongé avec le gaz. Ce n'est que vers 400° qu'il commence à noircir. Vers 450°, le gaz donne un faible précipité brunâtre avec une solution d'acétate de plomb, ce qui démontre que H²S dans le gaz croît avec la température.

Les résultats de l'analyse du gaz prélevé à 355°, 395°, 455°, 495° sont consignés dans le tableau suivant :

Composants	355°	En c. c. %		
		395°	455°	495°
CO ²	7,3	6,6	6,6	5,7
C ⁿ H ^{2m}	5,0	3,8	0,7	2,0
CO	6,4	2,5	8,2	7,5
H	28,3	43,3	54,3	68,2
C ⁿ H ^{2m+2}	53,0	43,8	30,2	16,6

Le gaz prélevé à 355° contient des carbures saturés supérieurs. Lors de la combustion de CⁿH^{2m+2}, on obtient une augmentation de volume de 5 cc.

On obtient au début de la réaction moins de CO² que sans Ni, ou en présence de KOH, NaOH. CO² diminue à mesure que la température monte, contrairement à ce qui se produit en présence de Ca(OH)², etc.

CO diminue jusqu'à 395° pour augmenter brusquement ensuite et se maintenir jusqu'à la fin de la distillation. H et CⁿH^{2m+2} suivant la courbe habituelle.

Goudron. — Le dégagement de goudron est abondant jusqu'à 380°. Le goudron lourd passe après 415°.

On recueille 321 gr. 5 de goudron ou 10,7 % dont 76,4 % de goudron léger et 23,6 % de goudron lourd.

Goudron léger. — D. à 15° = 0,9720.

Le goudron léger contient :

	%
Huiles neutres.....	80,4
Phénols	19,0
Bases	0,6

La distillation fractionnée des huiles neutres a donné les résultats suivants :

	%
Huiles légères avant 230°.....	30,5
Huiles moyennes 230°-300°.....	23,3
Huiles lourdes au-dessus de 300°..	46,2

La présence de Ni modifie la composition du goudron. Les produits de tête de la distillation n'ont pas l'odeur aliacée de la même fraction provenant de la distillation du goudron léger obtenu de la houille seule ou en présence de NaOH, KOH, Ca(OH)².

Les phénols ont diminué. Le rapport entre les constituants des huiles neutres est modifié par l'accroissement de la fraction lourde.

Huile légère. — Couleur jaune pâle; D. à 15° = 0,8420; nD. à 15° = 1,4782; Ind. d'I. = 75.

La distillation fractionnée de 39 cc. d'huile légère a donné les résultats ci-dessous :

Tempé- rature	Quantité en cc.	%	D. à 15°	nD. à 15°	Ind. d'Iode	Couleur
Début 45°						
45°- 60°	1,0					
60°- 80°	3,0					
80°-100°	1,5	25,4	0,7537	1,4266	133	incolore
100°-110°	2,0					
110°-120°	1,5					
120°-130°	3,0					
130°-140°	3,0	32,3	0,7868	1,4585	90	jaunâtre
140°-152°	3,5					
152°-160°	2,0					
160°-172°	1,0					
172°-186°	3,0	16,9	0,8102	1,4705	78	jaune
186°-200°	2,0					
200°-210°	3,0					
210°-222°	4,0	25,4	0,8620	1,4857	65	jaune
222°-230°	2,0					verdâtre
Il reste dans le ballon	3,5					

Sous l'influence de Ni, le rapport entre les différentes fractions est modifié par l'accroissement considérable des deux premières fractions.

Huile moyenne. — Couleur jaune, brunit à la longue; D. à 15° = 0,9385; Ind. d'I. = 47.

Huile lourde. — Très visqueuse à la température ordinaire.

Phénols. — La distillation fractionnée des phénols a donné les résultats suivants :

	%
Phénols légers avant 250°	52,7
Phénols lourds au-dessus de 250° ..	47,3

Phénols légers. — Couleur jaune pâle, deviennent rubis au contact prolongé de l'air; D. à 15° = 1,0361; nD. à 15° = 1,5463.

Les résultats du fractionnement de 16 grammes de phénols sont consignés dans le tableau ci-dessous :

Tempé- rature	Quantité en gr.	%	D. à 15°	nD. à 15°	Couleur
Début 181°,5					
181°,5-205°	5,4	36,5	1,0367	1,5408	jaune pâle
205°-225°	7,4	50,0	1,0196	1,5458	jaune
225°-250°	2,0	13,5	1,0180	1,5496	jaune

La dégradation des phénols est moins poussée qu'en présence de NaOH, KOH, Ca(OH)².

Ceci peut être expliqué soit par l'action moins énergique de Ni sur les chaînes latérales des phénols, soit par son action déshydratante sur la fraction phénol-crésol.

L'accroissement considérable de deux premières fractions de l'huile légère tend à démontrer le bien fondé de la deuxième supposition.

Goudron lourd. — D. à 15° = 1,0346.

Le goudron lourd contient :

	%
Huiles neutres	77,4
Phénols	22,1
Bases	0,5

La distillation fractionnée des huiles neutres a donné les chiffres suivants :

	%
Huile légère avant 230°	25,0
Huile moyenne 250°-300°	21,4
Huiles lourdes au-dessus de 300° ..	53,6

Huile légère. — Couleur jaune pâle; D. à 15° = 0,8839; nD. à 15° = 1,4867; Ind. d'I. = 71.

Huile moyenne. — Couleur jaune, brunit à la longue; D. à 15° = 0,9749; Ind. d'I. = 43.

Huile lourde. — Très visqueuse.

Essences. — Nous avons recueilli 2 litres de gaz et 14 gr. 5 d'essence, dont 12 gr. 5 d'essence sur l'eau de condensation et 2 grammes après le serpentín refroidi avec de la neige carbonique.

L'essence recueillie sur l'eau de condensation. — Incolore, d'odeur agréable; D. à 15° = 0,7042; nD. à 15° = 1,4043; Ind. d'I. = 126.

L'essence légère. — S'évapore à la température ordinaire; le gaz récupéré se compose de :

43,8 % C^2H^6 , 56,2 % C^4H^8

Le gaz recueilli se compose de :

63,1 % $CH^2 = CH^2$, 36,9 % $CH^3 - CH^3$

Semi-coke. — Nous avons recueilli 2 kg. 180 de semi-coke tout en poussière. Il contient 9,8 % de matières volatiles.

Observations générales. — La présence de Ni provoque un abaissement de la température du début de la réaction. La composition du gaz, du goudron et du semi-coke est modifiée.

1° Le rapport entre CO^2 et CO au début de la réaction est modifié. CO diminue jusqu'à 395° pour augmenter ensuite.

Le gaz jusqu'à 400° ne contient pas de H^2S .

Le goudron contient environ 40 % de moins de phénols que le goudron obtenu sans catalyseur.

2° Le rapport entre les différentes fractions de phénols est modifié dans le sens de l'accroissement de la fraction moyenne contrairement à ce que l'on remarque en présence de NaOH, KOH, $Ca(OH)^2$ où l'accroissement porte sur la fraction phénol-crésol.

3° La modification de la composition des huiles neutres se traduit par l'absence des produits d'odeur aliacée et par l'accroissement des produits lourds. Par contre, la dis-

tillation fractionnée de l'huile légère fournit des fractions légères beaucoup plus importantes.

4° Le semi-coke ne contient pas de morceaux durs.

Ni(OH)^2 subit encore au commencement de la distillation l'influence des composants de la masse en réaction.

Ni(OH)^2 rentre en réaction avec le S, soit directement, soit lors de la formation de H^2S .



NiS est stable d'où l'absence de H^2S dans le gaz recueilli au-dessous de 400° . Ceci démontre contrairement à ce qu'affirme Jacquelin (23) qu'en milieu réducteur et en présence de la vapeur d'eau, NiS se décompose aux environs de 400° .

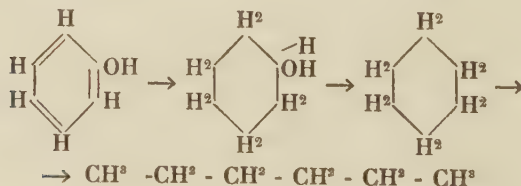
Ni(OH)^2 qui n'est pas lié avec le S est réduit sous l'influence de H et CO (24), (25).

Il est très vraisemblable que sous l'influence des différents composants de la masse se forment des composés complexes de Ni dont l'action catalytique n'est pas connue.

L'augmentation de CO à partir de 395° indique que le Ni favorise sa formation.

La diminution des phénols dans le goudron tend à démontrer que l'action catalytique de Ni n'est pas annihilée dans les conditions de notre expérience. Il est probable que Ni déshydrate la fraction phénol-crésol d'où son montant moins élevé.

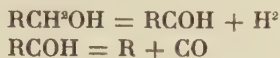
On sait qu'à haute pression en présence de Ni divisé et d' H^2 , les phénols et les crésols s'hydrogènent et forment du cyclohexanol, instable à cette température, lequel se déshydrate avec ou sans ouverture de la chaîne (26).



En l'absence de haute pression, la réaction ne peut avoir lieu que partiellement.

La présence des aldéhydes dans l'eau de condensation avant 270° tend à confirmer l'hypothèse de Pictet (3) en ce qui concerne la présence des alcools dans la houille.

On sait (27) qu'en présence de Ni, les alcools primaires se décomposent comme suit :



L'absence de morceaux dans le semi-coke démontre que Ni désagrège les composés résiniques qui provoquent la cokéfaction du charbon (6) (28).

Si l'on supposait que Ni n'exerce qu'une action de diluant, on ne saurait expliquer la présence de morceaux durs dans le semi-coke obtenu en présence de Cu, NaCl, Zn, Na²PO⁴.

2° Distillation du charbon Jägersfreude en présence de Cu

Expérience. — Nous avons employé pour notre expérience le Cu en poudre fine que l'on emploie dans la dorure.

La réaction ayant lieu en phase liquide, nous n'avons pas lavé le Cu à l'éther ainsi que M. Sabatier (39) le recommande lorsqu'on l'emploie comme catalyseur en phase gazeuse.

On mélange bien 3 kilos de charbon pulvérisé avec 189 grammes ou 6,3 % de Cu en poudre et on les soumet à la distillation comme précédemment.

Les premières bulles de gaz apparaissent vers 270°. Le dégagement de goudron, de couleur foncée, commence à 290° et croît avec la température jusqu'à 390°.

La réaction est tumultueuse.

Eau. — L'eau de goudron recueillie jusqu'à 360°, de couleur acajou, n'est pas alcaline, contient une fine émulsion, ne fait pas rougir le réactif de Schiff, mais se décolore par l'excès de SO² que contient ce dernier, donne une coloration bleu marine avec une solution de FeCl³.

L'eau recueillie au-dessus de 400°, de couleur brunâtre, alcaline, fait rougir le réactif de Schiff, donne une coloration noire brunâtre avec une solution de FeCl³.

L'eau du laveur donne un précipité blanc avec une solution d'acétate de plomb.

Gaz. — Le dégagement gazeux croît avec la température. On recueille 233 litres de gaz jusqu'à 440° et 160 litres de 440°-510°. Le volume total s'élève à 393 litres ou 131 mètres cubes par tonne de charbon.

Le gaz ne fait pas noircir le papier d'acétate de plomb, ni les matières épurantes.

Les résultats de l'analyse du gaz prélevé à 355°, 395°, 455°, 495° sont consignés dans le tableau ci-dessous :

Composants	En c. c. %			
	355°	395°	455°	495°
CO ²	8,0	6,0	5,9	7,4
C ⁿ H ²ⁿ	9,3	4,7	2,0	2,1
CO	2,6	2,2	2,3	7,0
H	24,7	33,1	57,3	53,3
C ⁿ H ²ⁿ⁺²	55,4	54,0	32,5	30,2

Lors de la combustion de CⁿH²ⁿ⁺² du gaz prélevé à 355°, on obtient une augmentation de volume de 11 cc. 3. Ce qui montre la présence de CⁿH²ⁿ⁺² supérieurs.

CO² diminue jusqu'à 455° pour augmenter ensuite. CO reste stationnaire jusqu'à 455° puis suit CO². Les autres constituants suivent la courbe habituelle. On remarque que le gaz, sauf à 355°, est plus riche en CⁿH²ⁿ⁺² que les gaz précédents.

Goudron. — L'abondant dégagement de goudron de couleur très foncée se poursuit jusqu'à 390° et diminue ensuite. Le goudron lourd passe après 375°. Nous avons recueilli 328 gr. 3 de goudron ou 10,9 % dont 40,2 % de goudron léger et 59,8 % de goudron lourd.

Goudron léger. — D. à 15° = 0,9327.

Le goudron léger contient :

	%
Huiles neutres.....	73,4
Phénols	25,9
Bases	0,7

La distillation des huiles neutres a donné les résultats suivants :

Huile légère avant 230°.....	% 42,6
Huile moyenne 230°-300°.....	24,0
Huile lourde au-dessus de 300°....	33,4

Huile légère. — Couleur jaune pâle; D. à 15° = 0,8262; nD. à 15° = 1,4626;; Ind. d'I. = 89.

Voici les résultats de la distillation fractionnée de 33 cc. d'huile légère :

Tempé- rature	Quantité en cc.	%	D. à 15°	nD. à 15°	Ind. d'Iode	Couleur
Début 60°						
60°- 70°	2,0					
70°- 80°	1,0	22,9	0,7543	1,4125	148	incolore
85°-105°	2,5					
105°-120°	1,5					
120°-137°	1,5					
137°-144°	1,5	21,4	0,8007	1,4505	102	jaunâtre
144°-152°	2,0					
152°-160°	1,5					
160°-165°	1,0					
165°-180°	4,5	32,8	0,8305	1,4665	80	jaune
180°-190°	2,5					
190°-200°	2,0					
200°-210°	2,5					
210°-220°	3,0	22,9	0,8616	1,4831	72	jaune
220°-230°	1,5					
Il reste dans le ballon	2,5					

Huile moyenne. — Couleur jaune foncé, brune à la longue; D. à 15° = 0,9400; Ind. d'I. = 51.

Huile lourde. — Très visqueuse à la température ordinaire.

Phénols. — La distillation des phénols a donné les résultats suivants :

Phénols légers avant 250°.....	% 57,1
Phénols lourds au-dessus de 250°..	42,9

Phénols légers. — Couleur jaune, deviennent rubis au contact prolongé de l'air; D. à 15° = 1,0392; nD. à 15° = 1,5452.

Le fractionnement de 24 grammes de phénols légers a donné les résultats suivants :

Tempé- rature	Quantité en gr.	%	D. à 15°	nD. à 15°	Couleur
Début 181°					
181°-205°	11,6	61,0	1,0482	1,5424	jaune
205°-225°	4,8	25,3	1,0217	1,5508	jaune
225°-250°	2,6	13,7	1,0197	1,5528	jaune
Il reste dans le ballon	2,0				

La présence du Cu modifie la composition du goudron léger.

Le rapport entre les différentes fractions des huiles neutres est modifié par l'accroissement de la fraction légère. Les fractions légères de l'huile légère se sont accrues. Les produits de tête n'ont pas l'odeur aliacée de ceux obtenus sans Cu ou en présence de NaOH, KOH, Ca(OH)², NaCl, Na²CO³, Na²PO⁴, H³PO⁴.

La quantité de phénols a moins diminué qu'en présence de déshydratants; par contre, la dégradation phénolique est plus poussée; l'accroissement de la fraction phénol-crésol est plus élevé.

Goudron lourd. — D. à 15° = 1,0182.

Le goudron lourd a la composition suivante :

	%
Huiles neutres.....	72,0
Phénols	27,6
Bases	0,4

Voici les résultats de la distillation fractionnée des huiles neutres :

	%
Huile légère avant 230°.....	43,4
Huile moyenne 230°-300°.....	18,5
Huile lourde au-dessus de 300°....	47,1

Huile légère. — Couleur jaune; D. à 15° = 0,8309; nD. à 15° = 1,4708; Ind. d'I. = 78.

Le fractionnement de 27 cc. d'huile légère a donné les résultats suivants :

Tempé- rature	Quantité en cc.	%	D. à 15°	nD. à 15°	Ind. d'Iode	Couleur
Début 75°						
75°-90°	1,0					
90°-105°	1,5	16,7	0,7658	1,4132	118	incolore
105°-120°	1,5					
120°-140°	2,0					
140°-152°	1,5	22,9	0,7984	1,4794	98	jaune
152°-160°	2,0					
160°-170°	2,0					
170°-185°	3,5	33,3	0,8432	1,4803	71	jaune
185°-200°	2,5					
200°-210°	1,5					
210°-220°	2,0	27,1	0,8517	1,4963	60	jaune
220°-230°	3,0					
Il reste dans le ballon	3,0					

Huile moyenne. — Couleur jaune foncée, brunit à la longue; D. à 15° = 0,9429; Ind. d'I. = 49.

Huile lourde. — Très visqueuse à la température ordinaire.

Phénols. — La distillation des phénols a donné les chiffres suivants :

	%
Phénols légers avant 250°.....	37,8
Phénols lourds au-dessus de 250°..	62,2

Phénols légers. — Couleur jaune, deviennent rubis au contact prolongé de l'air; D. à 15° = 1,0634; nD. à 15° = 1,5508.

Essences de lavage du gaz. — Nous avons recueilli 1 litre de gaz et 15 gr. 3 d'essence dont 10 gr. 3 d'essence recueillie sur l'eau de condensation et 5 grammes d'essence recueillie après le serpentin refroidi avec de la neige carbonique.

L'essence recueillie sur l'eau de condensation est incolore, d'odeur agréable; D. à 15° = 0,7100; nD. à 15° = 1,4032; Ind. d'I. = 138.

L'essence recueillie après le serpentin refroidi avec de

la neige carbonique est très volatile à la température ordinaire. Elle est constituée de 48,3 % C^3H^8 et 51,7 % de C^4H^8 .

Le gaz contient : 68 % $CH^2 = CH^2$ et 31,2 % $CH^8 - CH^8$.

Semi-coke. — Nous avons obtenu 2 kg. 270 de semi-coke. Il contient environ 30 % de morceaux très durs; le reste est en poussière. Il contient 11,21 % de matières volatiles.

Observations générales. — La présence du Cu abaisse la température du début de la réaction.

La composition du gaz, du goudron et du semi-coke est modifiée.

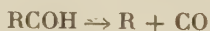
1° CO^2 suit la courbe habituelle jusqu'à 455° et augmente à partir de cette température. CO reste stationnaire pour augmenter à partir de 455°. Les autres constituants du gaz suivent la courbe habituelle. Il faut noter la teneur de C^nH^{2n+2} plus élevée qu'en l'absence de Cu. Le gaz ne contient pas de H^2S .

2° On obtient une quantité plus considérable de goudron lourd. Le goudron contient moins de phénols. La composition de ces derniers est modifiée par l'accroissement considérable de la fraction phénol-crésol.

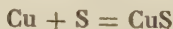
3° Le rapport entre les différentes parties d'huile neutre est modifié. Les huiles légères ont augmenté. Les fractions légères des huiles légères se sont accrues.

L'accroissement de CO^2 tend à démontrer que le Cu ne favorise que faiblement la formation de CO .

CO peut provenir également de la décomposition des aldéhydes, laquelle est favorisée par le Cu au-dessus de 420°



L'absence de H^2S dans le gaz s'explique par la réaction qui se produit entre le S de la houille et le Cu.



On sait (40) que CuS est décomposé par la vapeur d'eau au rouge blanc. (Nous avons constaté la présence de H^2S dans le gaz aux environs de 650°. On doit supposer que dans le milieu où nous opérons, Cu se décompose considérablement au-dessous du rouge blanc.)

On sait (40) que le Cu métallique, non réduit, décompose la vapeur d'eau au rouge cerise. Dans ces conditions, l'action catalytique est exercée par Cu et CuS.

L'accroissement de la quantité de goudron lourd peut s'expliquer par la condensation des dérivés éthyléniques, qui prennent naissance lors de l'égrènement des carbures à longue chaîne.

La teneur élevée des phénols dans le goudron pourrait être interprétée comme une confirmation de l'hypothèse sur la préexistence des phénols dans la houille. On sait (27) que les alcools sont réduits en présence de Cu.



tandis que les phénols résistent.

La présence de morceaux durs dans le semi-coke montre que les composés résiniques ne sont pas détruits à cette température en présence de Cu.

3° Distillation du charbon *Jägersfreude* en présence de Fe.

Expérience. — Nous avons employé pour notre expérience des limailles de fer très fines. On mélange bien 3 kilos de charbon pulvérisé avec 167 grammes ou 5,56 % de limaille de fer et on soumet à la distillation pyrogénée le mélange ainsi obtenu.

Les premières bulles de gaz apparaissent vers 250°. Le goudron apparaît vers 275°.

Eau. — L'eau de goudron recueillie pendant la distillation, de couleur acajou, devient brunâtre vers 400°. Son alcalinité croît avec la température; elle ne contient pas d'émulsion, fait rougir le réactif de Schiff, donne une coloration noire avec une solution de FeCl₃. L'extrait éthérique est constitué de phénols. L'eau du laveur donne un précipité brunâtre, avec une solution d'acétate de plomb.

Gaz. — Le dégagement gazeux croît avec la température. On recueille 230 litres de gaz jusqu'à 430° et 336 litres de 430°-510°. Le volume global de gaz s'élève à 566 litres ou 188 m³ 6 par tonne de charbon.

Le gaz qui passe avant 380° ne fait pas noircir le papier d'acétate de plomb. Après cette température apparaissent

les traces de H^2S qui s'accroissent à mesure que la température monte.

L'analyse du gaz prélevé à 355°, 395°, 455°, 495° a donné les résultats suivants :

Composants	En c. c. %			
	355°	395°	455°	495°
CO^2	8,4	6,8	6,4	10,5
C^nH^{2n}	8,2	4,3	1,5	1,1
CO	3,0	1,2	0,3	1,4
H	12,6	29,7	59,3	64,0
C^nH^{2n+2}	67,8	58,0	42,5	23,0

La combustion de C^nH^{2n+2} provenant du gaz prélevé à 355° donne une augmentation de volume de 5 cc. 4.

CO^2 diminue jusqu'à 455° pour augmenter considérablement ensuite. CO suit la même courbe, mais son augmentation est insignifiante. Les autres constituants du gaz suivent la courbe habituelle.

Goudron. — L'abondant dégagement de goudron de couleur brune se poursuit jusqu'à 390°. Le goudron lourd passe après 410°.

Nous avons recueilli 341 gr. 2 de goudron ou 11,3 % dont 71,2 % de goudron léger et 28,8 % de goudron lourd.

Goudron léger. — D. à 15° = 0,9604.

Le goudron léger contient :

	%
Huiles neutres.....	67,6
Phénols	31,6
Bases	0,8

La distillation des huiles neutres a donné les résultats suivants :

	%
Huile légère avant 230°.....	43,8
Huile moyenne 230°-300°.....	28,2
Huile lourde au-dessus de 300°...	28,0

Huile légère. — Couleur jaune pâle; D. à 15° = 0,8014; nD. à 15° = 1,4676; Ind. d'I. = 88.

Les résultats du fractionnement de 29 cc. d'huile légère sont consignés dans le tableau suivant :

Tempé- rature	Quantité en cc.	%	D. à 15°	nD. à 15°	Ind. d'Iode	Couleur
Début 66°						
66°-72°	1,0					
72°-85°	2,0	17,0	0,7480	1,4066	120	incolore
85°-120°	1,5					
120°-145°	2,0					
145°-150°	2,0	18,8	0,7870	1,4447	107	jaunâtre
150°-160°	1,0					
160°-175°	3,0					
175°-185°	3,5					
185°-195°	2,5	37,8	0,8359	1,4626	86	jaune
195°-200°	1,0					
200°-210°	2,5					
210°-218°	1,5					
218°-225°	2,0	26,4	0,8566	1,4815	72	jaune
225°-230°	1,0					
Il reste dans le ballon	2,5					

Huile moyenne. — Couleur jaune brunâtre, brunit à la longue; D. à 15° = 0,9583; Ind. d'I. = 58.

Huile lourde. — Très visqueuse à la température ordinaire.

Phénols. — La distillation des phénols a donné les chiffres suivants :

Phénols légers avant 25°	50,9
Phénols lourds au-dessus de 250°	49,1

Phénols légers. — Couleur jaune, deviennent rubis au contact de l'air et de la lumière; D. à 15° = 1,0318; nD. à 15° = 1,5492.

Le fractionnement de 19 grammes de phénols a donné les résultats suivants :

Tempé- rature	Quantité en gr.	%	D. à 15°	nD. à 15°	Couleur
Début 181°					
181°-205°	10,0	58,8	1,0426	1,5410	jaune
205°-225°	4,5	26,5	1,0250	1,5562	jaune
225°-250°	2,5	14,7	1,0210	1,5588	jaune

La présence de Fe modifie la composition du goudron.

Le rapport entre les différentes parties des huiles neutres est modifié par l'accroissement des fractions légères et moyennes. Les trois premières fractions de l'huile légère se sont accrues. Les produits de tête de l'huile légère n'ont pas l'odeur aliacée des produits déjà mentionnés.

La teneur du goudron en phénols reste la même. La composition de ces derniers est modifiée par l'accroissement considérable de la fraction phénol-crésol.

Goudron lourd. — D. à 15° = 1,0328.

Le goudron lourd se dégage après 410°. Il est très visqueux à cause de la grande quantité d'eau qu'il contient. Il redevient fluide après déshydratation.

Il contient :

	%
Huiles neutres.....	69,6
Phénols	29,7
Bases	0,7

La distillation des huiles neutres a donné les chiffres suivants :

	%
Huile légère avant 230°.....	29,4
Huile moyenne 230°-300°.....	19,6
Huile lourde au-dessus de 300°....	51,0

Huile légère. — Couleur jaune pâle; D. à 15° = 0,8564; nD. à 15° = 1,4703; Ind. d'I. = 84.

Huile moyenne. — Couleur jaune, brune à la longue; D. à 15° = 0,9485; Ind. d'I. = 55.

Huile lourde. — Très visqueuse à la température ordinaire.

Phénols. — La distillation des phénols a donné les résultats ci-dessous :

	%
Phénols légers avant 250°.....	42,8
Phénols lourds au-dessus de 250°	57,2

Phénols légers. — Couleur jaune, deviennent rubis au contact prolongé de l'air; D. à 15° = 1,0513; nD. à 15° = 1,5436.

Essences de lavage du gaz. — Nous avons recueilli 2 litres

de gaz et 15 gr. 8 d'essence dont 11 grammes d'essence sur l'eau de condensation et 4 gr. 8 d'essence recueillie après le serpentín refroidi avec de la neige carbonique.

L'essence recueillie sur l'eau de condensation est incolore, d'odeur agréable; D. à 15° = 0,7210; nD. à 15° = 1,4184; Ind. d'I. = 124.

L'essence recueillie après le serpentín refroidi avec de la neige carbonique est extrêmement volatile à la température ordinaire. Elle est constituée de 63,4 % CH^3H^8 et 36,4 % de C^4H^8 .

Le gaz contient : 38,9 % $\text{CH}^2 \simeq \text{CH}^2$ et 61, % $\text{CH}^2 - \text{CH}^2$.

Semi-coke. — Nous avons obtenu 2 kg. 310 de semi-coke. Il contient très peu de morceaux, mais ceux-ci sont très friables. Le reste est en poussière. Il contient 9,6 % de matières volatiles.

Observations générales. — La présence de Fe abaisse la température du début de la réaction.

La composition du gaz, du goudron et du semi-coke est modifiée.

1° CO^2 diminue jusqu'à 455° pour augmenter ensuite. CO suit la même courbe.

Le gaz dégagé jusqu'à 380° ne contient pas de H^2S .

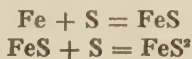
2° Le pourcentage du goudron léger est plus élevé. Il contient autant de phénols que le goudron obtenu sans Fe. Le goudron lourd contient moins de phénols.

La constitution des phénols est modifiée par l'accroissement de la fraction phénol-crésol.

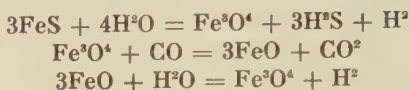
3° Le rapport entre les différentes parties des huiles neutres est modifié par l'accroissement des huiles légères.

4° Le semi-coke ne contient pas de morceaux durs.

L'accroissement de CO^2 peut s'expliquer par la réduction de Fe^3O^4 par CO, ce qui explique la diminution de ce dernier. L'absence de H^2S au début de la distillation peut s'expliquer par la réaction ci-dessous (41) :



D'après A. Gautier (42), etc.



On sait (40) que le Fe décompose la vapeur d'eau au rouge. La présence de H²S dans le gaz au-dessus de 380° indique que l'eau est décomposée à cette température par FeS avec formation de Fe³O⁴ qui, à son tour, est réduit d'après l'équation ci-dessus.

L'action de Fe sur les phénols se traduit par l'égrènement des chaines latérales d'où augmentation de la fraction phénol-crésol, laquelle résiste à son action destructive.

L'absence de morceaux durs dans le semi-coke indique que les composés résiniques sont détruits en présence du fer.

4° Distillation du charbon Jägersfreude en présence de Zn.

Expérience. — Nous avons employé pour notre expérience du Zn en poudre que l'on emploie comme réducteur en chimie organique.

On mélange bien 3 kilos de charbon pulvérisé avec 198 grammes ou 6,6 % de Zn en poudre. Le mélange est soumis à la distillation.

Le gaz apparaît vers 250° et le goudron vers 270°. L'abondant dégagement de goudron se poursuit jusqu'à 390°.

Eau. — L'eau de goudron au début de la réaction, est de couleur acajou, très peu alcaline, fait rougir le réactif de Schiff, donne une coloration violette avec une solution de FeCl³. A mesure que la température monte, la couleur de l'eau devient brunâtre, son alcalinité croît; elle donne une coloration noire brunâtre avec une solution de FeCl³ et fait rougir le réactif de Schiff.

L'eau du laveur donne un précipité blanc avec une solution d'acétate de plomb.

Gaz. — Le dégagement gazeux, faible au début de la distillation, croît avec la température. On recueille 230 litres de gaz jusqu'à 420° et 280 litres de 420°-510°. Le volume

global du gaz s'élève à 510 litres ou 166 m³ 6 par tonne de charbon.

Comme dans les essais précédents, plus de 50 % de gaz passe après 420°. Le gaz ne fait pas noircir le papier d'acétate de plomb et les matières épurantes, ce qui indique l'absence de H²S.

Les résultats de l'analyse du gaz prélevé à 355°, 395°, 455°, 495° sont consignés dans le tableau suivant :

Composants	En c. c. %			
	355°	395°	455°	495°
CO ²	5,1	5,5	5,1	4,7
C ⁿ H ²ⁿ	8,2	2,7	1,8	1,3
CO	2,8	4,0	3,0	2,9
H	31,5	53,8	66,2	67,2
C ⁿ H ²ⁿ⁺²	52,4	34,0	23,9	23,9

Lors de la combustion de CⁿH²ⁿ⁺² du gaz prélevé à 355°, on a une augmentation de volume de 11 cc. 8. Cette augmentation provient des carbures saturés supérieurs.

Le pourcentage de CO² est moins élevé que dans les essais précédents et diminue si faiblement pendant toute la réaction qu'on peut le considérer comme presque stationnaire. CO augmente jusqu'à 395°, baisse ensuite, puis reste stationnaire. La teneur globale du gaz en CO² et CO est moins élevée que dans les essais précédents. CⁿH^m et CⁿH²ⁿ⁺² suivent la courbe habituelle. Le gaz est très riche en H au début de la réaction.

Goudron. — Le dégagement de goudron de couleur foncée, est abondant jusqu'à 390° et diminue ensuite. Le goudron lourd passe après 425°. Nous avons recueilli 328 grammes de goudron ou 10,9 % dont 69,5 % de goudron léger et 30,5 % de goudron lourd.

Goudron léger. — D. à 15 = 0,9755.

Le goudron léger contient :

	%
Huiles neutres.....	64,4
Phénols	34,8
Bases	0,8

La distillation des huiles neutres a donné les résultats suivants :

	%
Huile légère avant 230°.....	42,0
Huile moyenne 230°-300°.....	21,3
Huile lourde au-dessus de 300°..	36,7

Les produits de tête sont incolores, d'odeur d'essence légère. Ils contiennent des essences extrêmement volatiles à la température ordinaire.

Huile légère. — Couleur jaune pâle; D. à 15° = 0,8343; nD. à 15° = 1,4703; Ind. d'I. = 88.

La distillation fractionnée de 29 cc. d'huile légère a donné les résultats ci-dessous :

Tempé- rature	Quantité en cc.	%	D. à 15°	nD. à 15°	Ind. d'Iode	Couleur
Début 55°						
55°- 75°	1,5					
75°-105°	1,5	20,7	0,7471	1,4125	126	incolore
105°-120°	2,5					
120°-140°	2,0					
140°-150°	1,5	18,9	0,7934	1,4473	108	jaune pâle
150°-160°	1,5					
160°-174°	2,0					
174°-180°	1,0					
180°-190°	2,0	32,1	0,8377	1,4689	87	jaune
190°-200°	3,5					
200°-210°	2,0					
210°-220°	3,0	28,3	0,8728	1,4885	74	jaune
220°-230°	2,5					
Il reste dans le ballon	2,5					

La présence de Zn modifie le rapport entre les différentes fractions de l'huile légère. Son action se rapproche de celle de Cu.

Huile moyenne. — Couleur jaune foncée, brunit à la longue; D. à 15 = 0,9364; Ind. d'I. = 52.

Huile lourde. — Très visqueuse à la température ordinaire.

Phénols. — La distillation des phénols a donné les résultats suivants :

	%
Phénols légers avant 250°	51,8
Phénols lourds au-dessus de 250°	48,2

Phénols légers. — De couleur jaune, deviennent rubis au contact prolongé de l'air; D. à 15° = 1,0306; nD. à 15° = 1,5467.

Les résultats du fractionnement de 30 gr. 3 de phénols légers sont consignés dans le tableau suivant :

Tempé- rature	Quantité en gr.	%	D. à 15°	nD. à 15°	Couleur
Début 182°					
182°-205°	18,8	69,1	1,0384	1,5428	jaune
205°-225°	5,4	19,9	1,0296	1,5500	jaune
225°-250°	3,0	11,0	1,0201	1,5548	jaune
Il reste dans le ballon	3,1				

Il ressort des chiffres ci-dessus que le Zn agit surtout comme dégradant des phénols. Ces derniers sont très riches en phénol-crésol. La présence de Zn provoque une augmentation des phénols dans le goudron léger.

Goudron lourd. — D. à 15° = 1,0124.

Le goudron lourd contient :

	%
Huiles neutres	70,1
Phénols	29,5
Bases	0,4

La distillation des huiles neutres a donné les résultats suivants :

	%
Huile légère avant 230°	24,0
Huile moyenne 230°-300°	23,6
Huile lourde au-dessus de 300°	51,8

Les produits de tête n'ont pas l'odeur aliacée.

Huile légère. — Couleur jaune pâle; D. à 15° = 0,8395; nD. à 15° = 1,4782; Ind. d'I. = 73.

Huile moyenne. — Couleur jaune, brunit à la longue; D. à 15° = 0,9398; Ind. d'I. = 48.

Huile lourde. — Très visqueuse à la température ordinaire.

Phénols. — La distillation des phénols a donné les résultats ci-dessous :

	%
Phénols légers avant 250°.....	29,4
Phénols lourds au-dessus de 250°..	70,6

La présence de Zn provoque une diminution des phénols dans le goudron lourd. Le rapport entre les différentes parties des huiles neutres n'est pas sensiblement modifié. La composition des phénols du goudron lourd se rapproche de celle obtenue sans Zn.

Essences de lavage du gaz. — Nous avons recueilli 3,5 litres de gaz et 11 gr. 5 d'essence dont 4 gr. 5 d'essence recueillie sur l'eau de condensation et 7 grammes d'essence recueillie après le serpentín refroidi avec de la neige carbonique.

L'essence recueillie sur l'eau de condensation est incolore, d'odeur agréable; D. à 15° = 0,7026; nD. à 15° = 1,4038; Ind. d'I. = 131.

L'essence recueillie après le serpentín refroidi avec de la neige carbonique est extrêmement volatile à la température ordinaire.

Elle est constituée de 63,6 % C^4H^8 et 36,4 % C^3H^8 .

Le gaz contient :

43,3 % de $CH^2 = CH^2$ et 56,7 % de $CH^3 - CH^3$.

Semi-coke. — Nous avons obtenu 2 kg. 430 de semi-coke. Il contient environ 30-40 % de morceaux assez durs. Le reste est en poussière.

Il contient 11,3 % de matières volatiles.

Observations générales. — La présence de Zn abaisse la température du début de la réaction.

La composition du gaz, du goudron et du semi-coke est modifiée.

1° La teneur du gaz en CO^2 et CO est moins élevée que celle du gaz obtenu sans Zn. La diminution de CO indique

que Zn ne favorise pas sa formation dans les conditions de la distillation. Le gaz ne contient pas de H^2S .

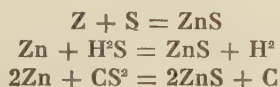
2° Le goudron léger a augmenté. Il contient plus de phénols que le goudron obtenu sans Zn. La teneur en phénol du goudron lourd est moins élevée. Le montant de la fraction phénol-crésol est le plus important de tous les phénols examinés.

3° Le rapport entre les différentes parties des huiles neutres est modifié par l'accroissement de l'huile légère et lourde au détriment de l'huile moyenne.

Les fractions légères de l'huile légère se sont accrues.

4° Le semi-coke contient des morceaux durs.

On sait que la poudre de Zn décompose l'eau même à la température ordinaire. ZnO formé est réduit par C et CO à haute température (43). La poudre de Zn rentre en réaction à chaud avec le S, H^2S , CS^2 (43).



ZnS ne se décompose en présence de la vapeur d'eau qu'au rouge sombre.

Quand on connaît la faible activité catalytique (39) de ZnO et ZnS , on s'explique aisément pourquoi la teneur en phénol du goudron n'a pas baissé.

L'activité catalytique porte sur l'égrènement des chaînes latérales d'où dégradation des phénols supérieurs.

Le pourcentage plus élevé de la fraction phénol-crésol indique qu'en présence des autres métaux divisés (Cu, Fe) une partie de celle-ci est détruite. Ceci se confirme par le fait qu'en présence de Ni, cette fraction est moins élevée que la fraction moyenne.

La dégradation phénolique très poussée est accompagnée d'une augmentation de la fraction lourde des phénols, provenant du goudron lourd.

La présence de morceaux durs dans le semi-coke indique que les composés résiniques ne sont pas détruits par Zn, ZnO , ZnS .

CONCLUSION

L'action des corps minéraux que nous avons ajoutés à la houille s'est exercée en deux sens :

- 1° Sur la quantité des produits obtenus;
- 2° Sur leur composition.

Les résultats que nous venons d'exposer confirment la règle bien connue qu'en présence de catalyseurs, beaucoup de réactions se produisent à une température moins élevée. Le volume de gaz obtenu dans nos essais est supérieur au volume obtenu lors de la distillation de la houille seule, mais il n'atteint pas celui obtenu lors de la distillation ordinaire. Sa composition varie selon l'activité particulière de chaque corps.

Tous les corps, à l'exception de H^*PO^4 et Zn, produisent une augmentation de la quantité de CO^2 au-dessus de 455° (V. les courbes, p. 95). Cette tendance est encore plus accentuée par CO (V. les courbes, p. 95).

CO^2 et CO proviennent soit de la décomposition des composés oxygénés de la houille, soit des réactions secondaires qui se produisent entre les corps minéraux, les constituants de la houille et la vapeur d'eau.

Il est vraisemblable que la présence de ces corps favorise la décomposition de la vapeur d'eau par la houille aux environs de 455° .

H, $\text{C}^n\text{H}^{2n+2}$, C^nH^{2n} suivent la courbe habituelle.

Le gaz obtenu en présence de $\text{Ca}(\text{OH})^2$ et Ni contient moins de H^2S ; il en est totalement dépourvu lorsqu'on distille le charbon en présence de Cu et Zn.

Contrairement à ce qu'on pouvait attendre, la quantité de goudron n'a pas diminué.

La présence de corps minéraux modifie le rapport entre la fraction légère et la fraction lourde.

Le goudron obtenu en présence de NaOH , KOH , Ca(OH)^2 , H^3PO^4 , Ni , Fe , Zn , contient beaucoup plus de goudron léger que le goudron obtenu sans ces corps; la fraction lourde augmente en présence de Cu ; NaCl et Na^2PO^4 ne modifient pas sensiblement le rapport entre les deux fractions.

La composition des goudrons est modifiée quant à la teneur en phénols.

Tous les corps que nous avons employés dégradent les phénols. Cette dégradation est plus ou moins poussée. En présence de NaOH , KOH , Ca(OH)^2 , H^3PO^4 , Na^2CO^3 , NaCl , Ni , Cu , la quantité de phénols dans le goudron léger diminue sensiblement; dans le goudron lourd, cette diminution est encore plus prononcée. La présence de Fe et de Zn dans le charbon provoque une augmentation des phénols du goudron léger; par contre, le goudron lourd contient moins de phénols que le goudron lourd obtenu sans ces corps.

Les phénols obtenus en présence de corps minéraux ajoutés se caractérisent par leur richesse en phénol-crésol.

La teneur en phénol-crésol est maxima dans les phénols obtenus en présence de Cu , Fe et Zn .

Il est vraisemblable que la dégradation des phénols commence par l'égrènement des chaînes latérales et passe ensuite sur les groupes oxhydrile.

Cette hypothèse trouve une confirmation dans le fait que les phénols obtenus en présence de Fe et de Zn contiennent environ trois fois plus de phénol-crésol que les phénols obtenus de la houille seule, sans toutefois que la teneur totale en phénols ait baissé.

Les phénols provenant de la distillation en présence de Ni — qui est un catalyseur des plus actifs — sont plus pauvres en phénol-crésol, mais leur quantité dans le goudron léger a baissé de 35 % environ.

Il est vraisemblable que cette diminution est due à la déshydratation de la fraction phénol-crésol.

Avec le Fe et le Zn , dont l'activité catalytique, dans les conditions générales de notre expérience est très faible, la réaction s'arrête après l'égrènement des chaînes latérales, tandis qu'en présence de Ni — catalyseur très actif — elle se poursuit et aboutit à la déshydratation des phénols-crésol.

sols; la réaction suit le même processus en présence des autres corps.

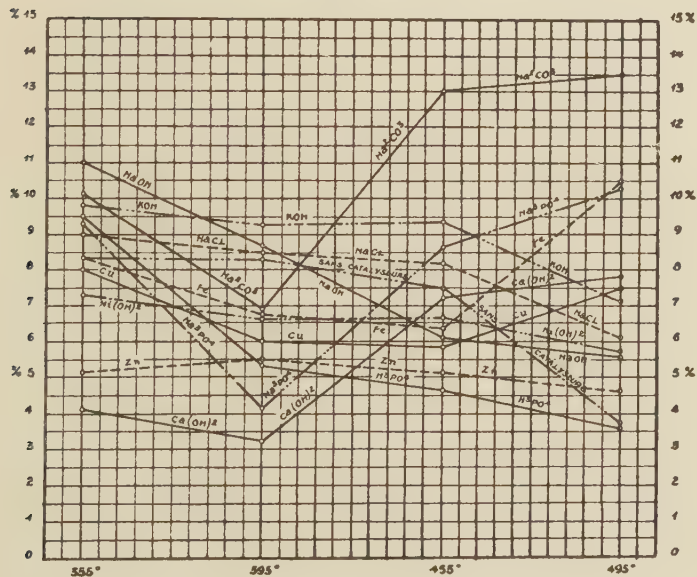
Comme la quantité de goudron obtenu ne diminue pas sensiblement, il faut admettre que les produits résultant de la dégradation phénolique restent dans le goudron.

Leur action sur les phénols peut faire diviser les corps que nous avons employés en deux groupes : 1° les catalyseurs déshydratants NaOH , KOH , Ca(OH)_2 , Na^+CO_3 , Na^+PO_4 , NaCl , H^+PO_4 , indépendamment de leurs propriétés chimiques, dégradent les phénols; le goudron ainsi obtenu est moins riche en phénol que le goudron obtenu sans catalyseurs. Ca(OH)_2 apparaît comme le plus actif parmi les catalyseurs de ce groupe et NaCl comme le plus faible; 2° les catalyseurs déshydrogénants, Ni , Cu , Fe , Zn , dégradent les phénols. La richesse du goudron en phénol varie suivant le catalyseur. La diminution de la quantité totale de phénol provoquée par la présence de Ni rapproche celui-ci des catalyseurs déshydratants; le Cu est moins actif que le Ni ; le Fe et le Zn dégradent les phénols sans provoquer une diminution de leur quantité dans le goudron.

A l'exception de Cu , Zn , NaCl , Na^+PO_4 , tous les catalyseurs empêchent la cokéfaction du charbon. Le semi-coke obtenu est poussiéreux et contient moins de matières volatiles que le semi-coke ordinaire.

Etant donné qu'on obtient des morceaux de semi-coke en présence de Zn , Cu , NaCl , Na^+PO_4 , il est vraisemblable que les catalyseurs n'agissant pas seulement comme simples diluants. Les composés γ^1 , γ^2 , γ^3 qui provoquent la cokéfaction du charbon sont détruits.

Il est vraisemblable qu'en additionnant à la houille un mélange judicieux des catalyseurs ci-dessus, on pourrait diminuer encore davantage la teneur en phénols du goudron primaire. D'ores et déjà, l'addition de chaux et d'hydrates alcalins permet d'obtenir un goudron primaire plus riche en produits neutres.

Co^{2+} 

BIBLIOGRAPHIE

- (1) MAILHE (A.). — Communication au Congrès de l'Association Technique du Gaz, Juin 1930; V. aussi Brevet français 729745.
- (2) VAVON et PAIRA. — *Annales des Combustibles Liquides*, N° 6, 1929.
- (3) PICTET (A.) et BOUVIER. — *C. R.*, 157, 779, 1436, 1913; 160, 629, 1915.
- PICTET (A.), RAMSAYER et KAISER. — *C. R.*, 163, 358, 1916.
- PICTET (A.), KAISER et LABOUCHER. — *C. R.*, 165, 113, 1917.
- (4) SANDER. — *Teer und Bitumen*, 1^{er} janvier 1933.
- (5) STOPE et WHEELER. — *Proc. Roy. Soc. (B)*, 90, 470, 1919.
- (6) LESSING (R.). — *J. C. Society*, 117, 247, 1920; *J. S. of C. Industrie*, 12 juin 1925.
- (7) TIDESWELL (F. V.) et R. V. WHEELER. — *J. C. S.*, 115, 619, 1919.
- (8) FRANCIS (W.) et R. V. WHEELER. — *J. C. S.*, 127, 112, 1925.
- (9) FISCHER (Fr.) et SCHRADER. — *Ges. abhandl. Kenntniss. Kohl.*, S., 186, 200, 211, 230, 1920; 6, 22, 1921.
- (10) FISCHER (Fr.). — *Brennstoff Chemie*, 2, 37, 1921.
- (11) MARCUSSON. — *Z. Angew. Ch.*, 32, 114, 1919; *Ber.*, 54, 524, 1921.
- (12) WILLSTÄETER. — *Z. Angew. Ch.*, 34, 312, 1921.
- (13) TIDESWELL (F. V.) et R. V. WHEELER. — *J. C. S.*, 127, 110, 1925.
- (14) JONES (D. T.) et R. V. WHEELER. — *J. C. S.*, 103, 1016, 1913.
- (15) COCKRAM et R. V. WHEELER. — *J. C. S.*, 700, 1927.
- (16) HOLROYDE et WHEELER. — *Fuel*, 40, 104, 1930.
- (17) FORDOS et GELIS. — *C. R.*, 23, 211, 1846.
- (18) FISCHER (Fr.). — *Kenntnis der Kohle*, 6, 154, 1921.
- (19) GAY-LUSSAC. — *Ann. Ch. Ph.*, 63, 219, 1836.
- (20) JACQUELIN. — *C. R.*, 30, 106, 1856.

- (21) CHATELIER (L.). — *B. Soc. Chim.*, 46, 49, 1886.
 - (22) VELEY. — *J. C. S.*, 47, 478, 1885.
 - (23) JACQUELIN. — *Ann. Ch. Ph.*, 32, 195, 1851.
 - (24) WRIGHT et LUFF. — *J. C. S.*, 23, 535, 1878.
 - (25) MOISSAN (H.). — *Ann. Ch. Ph.*, 21, 535, 1878.
 - (26) KLING et FLORENTIN. — *C. R.*, 193, 1023, 1931.
 - (27) SABATIER (P.) et SENDERENS. — *C. R.*, 136, 738, 921, 983, 1903.
 - (28) ILLINGWORTH. — *J. of S. C. I.*, 111, 133, 1920.
 - (29) RUSSIG. — *Chem. Zeit.*, 26, 194, 344, 1902; KREAMER et SPULKER, *Ber.*, 33, 2257, 1900.
 - (30) JACQUELIN. — *Ann. Ch. Ph.*, 32, 195, 1851.
 - (31) SAINT-CLAIR-DEVILLE. — *Ann. Ch. Ph.*, 45, 477, 1855.
 - (32) BOUDOUARD. — *C. R.*, 148, 284, 1909.
 - (33) WHITE (A. H.). — *Journ. of Ind. and Eng. Chem.*, 23, 259, 1931.
 - (34) NEVILLE — *J. Am. Chem. Society*, 43, 2055, 1921.
 - (35) READ et WHEELER. — *J. C. S.*, 103, 461, 1912.
 - (36) SPRING. — *Ber.*, 18, 345, 1885.
 - (37) KINGZETTE. — *J. C. S.*, 26, 456, 1873.
 - (38) JONES et WHEELER. — *J. C. S.*, 105, 140, 1914.
 - (39) SABATIER (P.). — *La Catalyse dans la chimie organique*.
 - (40) REGNAULT. — *Ann. Ch. Ph.*, 62, 352, 1836.
 - (41) GEITNER. — *Ann.*, 129, 350, 1864.
 - (42) GAUTIER (A.). — *C. R.*, 132, 190, 1901.
ROSE. — *Ann. Ph. Ch.*, Pogg S., 535, 1825.
HEMPEL et SCHUBERT. — *Zeit. Electroch.*, 18, 729, 1912.
 - MARCHAL. — *Bull. S. Ch.*, 35, 44, 1924.
 - (43) SCHWARTZ. — *Ber.*, 15, 2505, 1882.
BOUDOUARD. — *B. S. Ch.*, 25, 282, 1901.
LORENTZ. — *Ber.*, 24, 1501, 1891.
-

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION

Origine des phénols.....	7
Composition des goudrons primaires.....	8
Composition de la houille.....	9
Travaux de Wheeler, Pictet, Fr. Fischer, etc.....	10

NOTES PRÉLIMINAIRES

Description de l'appareil.....	13
Expérience	14

CHAPITRE I

Distillation du charbon Jägersfreude.....	17
---	----

CHAPITRE II

Distillation du charbon Jägersfreude en présence d'hydrates alcalins, alcalino-terreux, etc.....	23
1° Distillation en présence de soude caustique...	23
2° Distillation en présence de potasse caustique..	29
3° Distillation en présence de chaux.....	34
4° Distillation en présence de phosphate de soude (trisodique).....	40
5° Distillation en présence de carbonate de soude	47

CHAPITRE III

Distillation du charbon Jägersfreude en présence d'acide phosphorique.....	55
--	----

CHAPITRE IV

Distillation du charbon Jägersfreude en présence de chlorure de sodium.....	61
---	----

CHAPITRE V

Distillation du charbon Jägersfreude en présence de métaux divisés.....	67
1° Distillation en présence de nickel.....	67
2° Distillation en présence de cuivre.....	73
3° Distillation en présence de fer.....	79
4° Distillation en présence de zinc.....	84
CONCLUSION.....	91
Courbes CO ²	95
Courbes CO.....	95
BIBLIOGRAPHIE	97

DEUXIEME THESE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

LES ISOTOPES

VU ET APPROUVÉ :
Paris, le 12 mai 1934,
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
CH. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :
Le Recteur de l'Académie de Paris,
CHARLETY.

LA REVUE PETROLIFERE
23, Rue de Constantinople
❏ ❏ **PARIS-VIII^e** ❏ ❏
